

Sachbericht (Schlussbericht)

zum Verwendungsnachweis

Reg.-Nr.: MF090008

FuE-Einrichtung:

Thüringisches Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung e.V.

Breitscheidstraße 97

07407 Rudolstadt

Titel:

Entwicklung schichtenförmig strukturierter Polymer-Carbon-Nanotube-Hybrid-Gehäusematerialien mit verbesserter Schirmdämpfung und wärmeleitfähiger Funktion durch den Einsatz der Zweikomponentenspritzgusstechnik

Projektlaufzeit: 01.04.2009 - 30.09.2011

Rudolstadt, den

Name und Telefonnummer des Projektleiters

Firmenstempel

Unterschrift des Projektleiters

rechtsverbindliche Unterschrift

Kurzbeschreibung zum FuE-Vorhaben

Reg.-Nr.: MF090008

Kurztitel: Schichtenförmig strukturierte Polymer-CNT-Hybrid-Gehäusematerialien

Laufzeit: 04/2009-09/2011

Name und Anschrift des Zuwendungsempfängers:

**Thüringisches Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung e.V.,
Breitscheidstr. 97, 07407 Rudolstadt**

Zusammenfassung

Mittels Zweikomponenten-Spritzgusstechnik sollten Kohlenstoff-Nanoröhren- und weichmagnetisch gefüllte Schichten zu zweischichtigen Polymerverbunden und dreischichtigen Sandwichstrukturen mit speziellen elektrischen und thermischen und/oder magnetischen Eigenschaften verarbeitet werden. Hierzu wurden die Zweischicht- und Sandwichstrukturen aus MWNT-, MWNT/Ferrit-, MWNT/Eisen - und MWNT/Stahlfaser-gefüllten Schichten sowie aus ungefüllten und auch rein weichmagnetisch gefüllten Schichten mit einem Ferrit- oder Fe-Füllstoff oder auch aus Polymer-Stahlfaser-Kompositen zusammengesetzt.

Die untersuchten Zweischicht- und Sandwichverbunde lassen sich als schirmdämpfende und Mikrowellen-absorbierende Gehäusematerialien einsetzen, die auch eine thermische Leitfähigkeit von ca. 1W/mK erreichen können.

Das Mikrowellenabsorptionsvermögen der Polymerverbunde wurde mittels Reflexionsdämpfungsmessungen erfasst. Schirmdämpfung und Mikrowellenabsorptionsvermögen der untersuchten einschichtigen MWNT-haltigen Verbunde verhalten sich im Frequenzbereich von 1 bis 3,8 GHz gegenläufig.

Zweischichtige Verbunde sind als schirmdämpfende und Mikrowellen-absorbierende Materialien einsetzbar, wenn elektrisch leitfähig gefüllte Polymerkomposite (die im überperkolierten Bereich liegen) mit weichmagnetischen oder schwächer leitfähigen Schichten kombiniert werden.

Bei Sandwichstrukturen mit einer isolierenden oder weichmagnetischen Kernschicht führt der Anstieg des Mikrowellenabsorptionsvermögens aber auch zu einer stärkeren Absenkung der Schirmdämpfung der Verbunde.

Hoch schirmdämpfende und wärmeleitfähige Gehäusematerialien wurden bei zwei- und dreischichtigen Verbundstrukturen durch die Kombination der MWNT/Fe - oder MWNT/Ferrit-gefüllten Schichten mit den rein Fe- oder Ferrit-gefüllten Kompositen gewonnen, wobei insbesondere die Ferrit-haltigen Schichten auch Mikrowellen-absorbierende Eigenschaften generieren. Ein entscheidender Vorteil der untersuchten Sandwichverbunde ergibt sich durch die Reduzierung der Additivgehalte teurer Füllstoffe, was entweder durch eine ungefüllte Kernkomponente oder auch durch die Kombination der hochpreisigen Kohlenstoff-Nanoröhren mit einer kostengünstigen Eisenlegierung in Hülle oder Kern der Verbunde realisiert wird.

Die Verwendung MWNT-haltiger Komposite (oder Hybride) in der Hülle der Sandwichplatten und -gehäuse ist für das Erreichen hoher Schirmdämpfungen auch erheblich effizienter als der Einsatz rein stahlfasergefüllter Polymerschichten.

Berechnete Einsparungen bei den Bauteilkosten für die zwei- und dreischichtigen Verbundstrukturen gegenüber den einschichtigen Polymermaterialien und die Umsatzerlöse bei der 2K-Spritzgussverarbeitung der MWNT-haltigen Komposite und weichmagnetisch gefüllten Polymer-MWNT-Hybride lassen auch auf eine hinreichend hohe wirtschaftliche Effizienz der schirmdämpfenden/absorbierenden und thermisch leitfähigen Polymergehäuse schließen.

Veröffentlichungen

Poster und Fullpaper: **Tagung Technomer Chemnitz 12-14. November 2009**

Pflug, G., Gladitz, M., Reinemann, S.: Entwicklung Kohlenstoff-Nanoröhren-haltiger Kunststoffe für schirmdämpfende und wärmeleitfähige Polymergehäuse

Pflug, G., Gladitz, M. und Reinemann, S.: Wärme besser leiten. Zeitschrift Kunststoffe 12/2009, S. 54-60

Poster und Fullpaper: **Polymer Materials 2010, Halle, 15-17. Sept. 2010**

Pflug, G., Reinemann, S. Gladitz, M.: Untersuchung MWNT-haltiger Polymerverbunde für den Einsatz in schirmdämpfenden und wärmeleitfähigen Gehäusematerialien
ISBN 978-3-86829-282-4

Vortrag zum **14. Problemseminar Polymerblends & Nanocomposites, Halle, 14-15. September 2011**, Pflug, G., Reinemann, S.: Entwicklung MWNT-haltiger Polymerkomposite für die elektromagnetische Abschirmung elektronischer Baugruppen im GHz-Bereich und eine wirksame Wärmeableitung.

Publikation zum **14. Problemseminar Polymerblends & Nanocomposites, Halle, 14-15. September 2011**, Pflug, G., Reinemann, S.: Entwicklung MWNT-haltiger Polymerkomposite für die elektromagnetische Abschirmung elektronischer Baugruppen im GHz-Bereich.
ISBN 978-3-86829-391-3

Geplant ist ein Posterbeitrag zur **15th International Conference "Polymeric Materials in Halle, 12-14 September, 2012**

Pflug, G., Reinemann, S.: Schichtenförmig strukturierte Polymer-MWNT-Gehäusekomposite für die elektromagnetische Abschirmung im GHz-Bereich und eine wirksame Wärmeableitung

(Polymer-CNT hybrid housing composites with a layered structure for electromagnetic shielding in the GHz range and an effective heat conducting)

Vorgesehen ist auch eine Anmeldung von Schutzrechten.

Datum

Projektleiter

Rechtsverbindliche Unterschrift

Erläuterungen zu Abkürzungen und Bezeichnungen der eingesetzten Komponenten sowie der untersuchten Polymerkomposite und der mehrschichtigen Verbunde

ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol, bezogen von der Fa. A. Westensee & Partner
ABSmo- ABSmo2- und ABSmo3- mo und mo3	Schlagzähmodifizierte ABS-Matrizes
mo2	Ethylenacrylat-Copolymer-Modifikatoren
TPE	Ethylenvinylacetat-Modifikator
PPS, PPS2, PPS4	thermoplastisches Elastomer für 2K-Spritzguss der BADA AG
PPS3	Polyphenylensulfid (Fortron-Typ) der Fa. TICONA
MWNT oder NT	Polyphenylensulfid von DIC Europe GmbH
SF	Mehrwandige Kohlenstoff-Nanoröhren des Typs Nanocyl 7000 von Nanocyl S. A.
ABSmo-15SF	Stahlfaserkomponente, eingearbeitet wurden Bekishield-Batches
Ferrit#	Schlagzähmodifiziertes ABS mit 15% Stahlfasern
Ferrit1	MnZn-Ferrit, Manifer 196 der Tridelta AG
FeSc oder Fe	MnZn-Ferrit, Fi340 der Fa. Sumida
PPS2-10NT	Eisenlegierung, bezogen von Fa. Sumida
PPS2-60Ferrit1	Komposit der Matrix PPS 2 mit 10% MWNT
PPS2-10NT/PPS2-60Ferrit1	Komposit der Matrix PPS 2 mit 60% MnZn-Ferrit Fi340
	Zweischichtiger Verbund aus PPS-10NT und PPS2-60Ferrit1, wobei die PPS2-10NT-Schicht bei Schirmdämpfungsmessung der Sendeantenne zugewandt ist.
PPS2-10NT/ <u>PPS2-60Ferrit1</u>	Zweischichtiger Verbund aus PPS-10NT und PPS2-60Ferrit1, wobei PPS2-60Ferrit1 bei Schirmdämpfungsmessung der Sendeantenne zugewandt ist.
PPS4-15SF	Komposit der Matrix PPS 4 mit 15% Stahlfasern
PPS4-15SF/PPS4-0/ PPS4-15SF des Typs $H_{el}/K_{iso}/H_{el}$ mit $H_{el}/K_{iso} = 68:32$	Komposit der Matrix PPS 4 mit 15% Stahlfasern
	Sandwichverbund aus leitfähiger Hülle (H_{el}) des PPS4-15SF und isolierendem Kern (K_{iso}) der ungefüllten Matrix PPS 4-0 bei einem Volumenverhältnis von $H_{el}/K_{iso} = 68:32$
ABS /ABSmo-15SF/ABS des Typs $H_{iso}/K_{el}/H_{iso}$ mit $H_{iso}/K_{el} = 33:67$	Sandwichverbund aus isolierender ABS-Hülle (H_{iso}) und elektrisch leitfähigem Kern (K_{el}) des Komposites ABSmo-15SF für das Volumenverhältnis $H_{iso}/K_{el} = 33:67$
PPS4-5NT-60FeSc/PPS4-65FeSc/PPS4-5NT-60FeSc des Typ $H_{el}/K_{magn}/H_{el}$ mit $H_{el}/K_{magn} = 57:43$	Sandwichverbund aus leitfähiger Hülle (H_{el}) des Komposites PPS4-5NT-60FeSc und weichmagnetischem Kern (K_{magn}) des PPS4-65FeSc für das Volumenverhältnis $H_{el}/K_{magn} = 57:43$
$H_{el}/K_{iso}/H_{el}$, $H_{iso}/K_{el}/H_{iso}$ und $H_{el}/K_{magn}/H_{el}$ sowie $H_{el}/K_{el}/H_{el}$	Untersuchte Sandwichtypen

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Ziel des Vorhabens	1
2. Stand der Technik	2-8
3. Experimenteller Teil.....	9-14
4. Theoretische Grundlagen zur Schirmdämpfung.....	15-16
5. Ergebnisse.....	17
5.1 Eigenschaften der einschichtigen Polymer-MWNT-Komposite und -Hybride	17
5.1.1 Elektrische Eigenschaften	17-22
5.1.2 Schirmdämpfungsmessungen.....	23-26
5.1.3 Mechanische Untersuchungen.....	27-29
5.1.4 Rheologische Untersuchungen	30-33
5.2 Untersuchungen an zweischichtigen Verbunden	34
5.2.1 Haftfestigkeiten von Hart/Weich- und Hart/Hart-Verbunden	34-36
5.2.2 Schirmdämpfungsmessungen an Zweischichtverbundplatten in der ALTRAN-Messkammer.....	37-44
5.2.3 Transmissions- und Reflexionsdämpfungsmessungen an Zweischichtverbun- den in der Koaxialmesszelle.....	44-49
5.2.3.1 Transmissionsdämpfungsmessungen	44-45
5.2.3.2 Reflexionsdämpfungsmessungen	45-49
5.2.4 Schirmdämpfungsmessungen an zweischichtigen Gehäuseproben im Absor- berraum	50-52
5.3 Untersuchungen an Sandwichverbunden	53
5.3.1 Schirmdämpfungsmessungen an plattenförmigen Sandwichverbunden.....	53-59
5.3.2 Reflexionsdämpfungsmessungen an Sandwichverbunden	59-61
5.3.3 Schirmdämpfungsmessungen an Sandwichgehäusen im Absorberraum	61-64
5.4 Untersuchungen der Wärmeleitfähigkeit an schirmdämpfenden Polymerver- bunden.....	65
5.4.1 Wärmeleitfähigkeiten einschichtiger MWNT-haltiger Polymerkomposite.....	65-67
5.4.2 Wärmeleitfähigkeiten zweischichtiger MWNT-haltiger Polymerkomposite...	67-70

	Seite
5.4.3 Wärmeleitfähigkeiten MWNT-haltiger Sandwichverbunde.....	70-73
6. Zusammenfassung.....	73
6.1 Zweischichtverbunde.....	73-77
6.2 Sandwichverbunde.....	77-83
7. Gegenüberstellung der Ergebnisse mit der Zielstellung	84-88
8. Wirtschaftliche Verwertung der Vorhabensergebnisse, aktualisierter Verwertungsplan.....	88
8.1 Anwendungsbereiche für schirmdämpfende und wärmeleitfähige Polymergehäuse.....	88-89
8.2 Schilderung der Markt- und Wettbewerbssituation.....	90
8.3 Charakterisierung der Marktgröße und der Marktentwicklung.....	91-92
8.4 Marketing- und Vertriebskonzept für das neue Erzeugnis und Vergleich der Bauteilkosten	93-97
8.5 Interne und externe Umsatzerwartung aus der Verwertung der FuE-Ergebnisse.....	97-99
8.6 Transferkonzept.....	99-100
9. Bewertung des aktualisierten Verwertungsplanes.....	100
10. Zusammenstellung aller erfolgten und geplanten Veröffentlichungen, Anmeldung von Schutzrechten.....	100-101
11. Danksagung.....	101
12. Literatur- und Quellennachweis.....	102-105
13. Anhang zum Sachbericht.....	1-A – 14-A

1. Ziel des Vorhabens

Für empfindliche elektronische Baugruppen sind Gehäusematerialien wünschenswert, die zum Beispiel Mikrowellen an der Gehäuseaußenseite reflektieren und im Inneren Mikrowellen-absorbierende Eigenschaften aufweisen, weil die elektromagnetischen Wellen selbst bei einem metallischen Werkstoff durch Lüftungsöffnungen und Kabeldurchbrüche in das Gehäuse gelangen.

Es muss demnach das Absorptionsvermögen der Kunststoffmaterialien im Gehäuseinneren erhöht und dabei auch ein hinreichend hohes Niveau der Schirmdämpfung des gesamten Gehäuses realisiert werden.

Ein weiteres Problem resultiert aus der zunehmenden Kompaktheit und der wachsenden Leistungsdichte der elektronischen Baugruppen, weshalb auch eine wirksame Wärmeableitung über die Gehäuse erforderlich ist.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit ein- und mehrschichtigen schirmdämpfenden Polymerkompositen, die mehrwandige Kohlenstoff-Nanoröhren (MWNT) und auch weichmagnetische Füllstoffe enthalten und dadurch in hochfrequenter Umgebung eine starke Abschirmwirkung gegenüber Radio- und Mikrowellen erreichen sollen.

Mittels der Zweikomponenten (2K)-Spritzgusstechnik und einem Sandwichspritzgussverfahren sollten im TITK extrudierte Compounds aus Polymer-MWNT-Kompositen und MWNT-haltige Hybride zu 2 und 3-schichtigen Modellgehäusestrukturen verarbeitet werden, deren Schirmdämpfungseigenschaften zunächst an plattenförmigen Proben in einer Doppelkammer- und Koaxialmesszelle im Hochfrequenzbereich und schließlich an Modellgehäusen im Absorberraum von 30 MHz bis 2 GHz untersucht wurden.

Außer der Optimierung der mehrschichtigen schirmdämpfenden Polymergehäuse, die elektronische Baugruppen vor elektromagnetischer Beeinflussung schützen sollen, besteht das Ziel des Vorhabens ebenfalls in der Entwicklung von MWNT-haltigen Kompositematerialien, welche bis einem gewissen Grad auch als Wärmeleiter fungieren können.

Interessant sind dabei AB- oder ABA-Strukturen mit einer wärmeleitfähigen Schicht (A), die im Kontakt zu der elektronischen Komponente steht und selbst nicht elektrisch leitfähig ist. Die mit dem elektronischen Bauteil nicht im Kontakt stehende Schicht (B) kann dann für den Schutz der Elektronik vor elektromagnetischer Interferenz (EMI) sowohl mit einer schirmdämpfenden als auch wärmeleitfähigen Funktion ausgestattet werden.

In einem AB-Zweischichtverbund oder einer Sandwichstruktur mit einem ABA-Schichtaufbau nimmt das Volumen einer elektrisch leitfähigen und schirmdämpfenden Komponente A durch eine ungefüllte oder weniger stark gefüllte Schicht B ab, wobei auch ein erheblicher Teil des Füllstoffs in Komponente A eingespart wird.

Für diese Untersuchungen wurden mit mehrwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren (MWNT) gefüllte Polymerkomposite sowie Hybride mit einer MWNT-haltigen Füllstoffmischung im labortechnischen Maßstab zu 2 bis 3 kg großen Ansätzen compoundiert.

Nach dem 1K-Spritzguss wurden die physikalisch-mechanischen Materialeigenschaften, Schirmdämpfungscharakteristik und Wärmeleitfähigkeit der Verbunde bestimmt.

Geeignete Polymer-CNT-Einstellungen wurden dann unter kleintechnischen Bedingungen bei Ansatzgrößen von 5 bis 10 kg extrudiert und danach zu zweischichtigen und mehrschichtigen Gehäusematerialien verspritzt. An plattenförmigen Verbunden wurden unter speziellen Prüfbedingungen die Schirmdämpfungseigenschaften im Hochfrequenzbereich und auch die Wärmeleitfähigkeit bestimmt. Geeignete Zweischicht- oder Sandwichverbunde wurden anschließend zu Gehäusen verarbeitet und im Absorberraum von 30 MHz bis 2 GHz untersucht.

Folgende MWNT-haltigen Polymerkomposite und Kunststoffhybride wurden compoundiert und hinsichtlich der erreichten mechanischen, elektrischen und Schirmdämpfungseigenschaften getestet:

- ABS-MWNT-Verbunde sowie ABS-MWNT-Hybride mit einem weichmagnetischen mikroskaligen Füllstoff, wie Stahlfasern (SF), Ferrit oder einer pulverförmigen Eisenlegierung (FeSc),
- Binär zusammengesetzte PPS-MWNT-Verbunde und Hybridkomposite mit einer entsprechenden weichmagnetischen mikroskaligen Additivkomponente (SF, Ferrit oder FeSc),
- Binäre thermoplastische Elastomere (TPE) mit einer MWNT-Füllung und ternäre TPE-MWNT-Hybride mit einer weichmagnetischen mikroskaligen Komponente (SF, Ferrit, FeSc).

Ausgewählte ABS-Komposite und spezielle PPS-Einstellungen wurden mittels Zweikomponenten-Spritzguss und Sandwichspritzguss jeweils zu zwei- und dreischichtigen Verbundplatten verspritzt sowie zu entsprechend zusammengesetzten Gehäusen verarbeitet und untersucht.

Aus TPE-MWNT-Kompositen und -Hybriden bzw. ABS-MWNT-Kompositen und -Hybriden wurden dann unter Einsatz der Sandwichspritzgusstechnik dreischichtige Verbundplatten und Gehäuse mit einer weichen TPE-Komponente in der äußeren Schicht und einer harten ABS-Komponente im Kern hergestellt.

Durch die Verwendung der flexiblen TPE-MWNT-Komposite in den äußeren Schichten der Verbunde sollte insbesondere die elektrische Kontaktierung zwischen den Gehäuseteilen verbessert werden, was einerseits die Ableitung elektrostatischer Ladungen (Schutz vor Electrostatic Discharge -ESD) begünstigt, und andererseits die elektromagnetische Beeinflussung (Electromagnetic Interference-EMI) der Elektronik in den Gehäusen verringern kann.

2. Stand der Technik

Zu Beginn des Projektes war bekannt, dass durch die Einarbeitung von 5 bis etwa 10 Ma% mehrwandiger Kohlenstoff-Nanoröhren in ein Polymer das Schirmdämpfungsniveau bereits merklich angehoben wird. Über eine erhebliche Zunahme der Schirmdämpfung (SE) bei den Polyacrylatkompositen mit steigendem MWNT-Gehalt im MHz- und GHz-Bereich berichteten z. B. Li, Chen u. a. [1], die für die Herstellung der MWNT/Acrylat-Filme spezielle Emulsionen der Nanoteilchen verarbeiteten. Bei eigenen Untersuchungen des TITK wurden an compoundierten PMMA-Einstellungen bei MWNT-Gehalten von 8,5 und 10 Ma% auch hohe Schirmdämpfungen gemessen [2].

Durch die Kombination der MWNT mit bestimmten leitfähigen oder weichmagnetischen Additiven, einschließlich Stahlfasern in einer Polymermatrix, können z. T. noch höhere Schirmdämpfungswerte als in den binär zusammengesetzten Kompositen erzielt werden [2], in denen lediglich reine Stahlfasern oder Ferritfüllstoffe oder nur das MWNT-Additiv enthalten sind.

Additivkombinationen der MWNT des Herstellers Fa. Nanocyl S.A. mit Stahlfasern (SF) und auch MWNT mit Ni-beschichteten Carbonfasern (NCCF) in Polycarbonat (PC) wurden z. B. auch durch die RTP Company [3] untersucht. Bei den Schirmdämpfungsuntersuchungen nach der ASTM D4935-99 zwischen 140 und 1550 MHz wurde an den ca. 3mm (0,120'') dicken gespritzten Platten ebenfalls über eine beträchtliche Steigerung der Schirmdämpfung in den

Dreistoffsystemen PC-MWM-SF und PC-NCCF-MWNT gegenüber den SE-Werten der binären PC-SF- und PC-NCCF-Einstellungen berichtet.

Die Schirmdämpfungseigenschaften einschichtiger gespritzter Polymer-MWNT-Komposite und -Hybride mit einer PBT- oder Polyamid 66-Matrix konnte bereits in einem Vorgängerprojekt im TITK von 0,5 bis 18 GHz und speziell an Gehäusen von 30 MHz bis 2 GHz im Absorberraum untersucht werden [4]. Dabei erreichten die Polymer-MWNT-Gehäuse eine höhere Schirmdämpfung als mit einer Stahlfaserkomponente sowie die Gehäuse mit einer MWNT/Ferrit-Additivmischung schließlich ein höheres SE als nur mit einem MWNT-Füllstoff.

Im Berichtszeitraum wurden dann die Recherchen zu publizierten Untersuchungen von mehrschichtigen schirmdämpfenden Polymerverbunden und zu speziellen wärmeleitfähigen MWNT-haltigen Polymersystemen fortgeführt.

Untersuchungen von J. G. Park und R. Liang u. a. aus dem Jahr 2009 [5] befassen sich mit schichtenförmigen Strukturen aus Buckypaper-Lagen und Polyethylen- (LDPE) oder Polymethacrylimidschaum-Schichten.

Die Buckypaper(BP)-Lagen wurden aus SWNT (einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren) oder MWNT hergestellt. Die elektrische Gleichstromleitfähigkeit der eingesetzten BP-Schichten hatte dabei einen enormen Einfluss auf die Schirmdämpfung der schichtenförmig strukturierten Verbunde. Zwischen 1 bis 20 GHz rechnerisch und experimentell ermittelte Schirmdämpfungen der einlagigen LDPE-BP-Komposite nehmen erwartungsgemäß mit steigender Leitfähigkeit der SWNT- oder MWNT-BP-Schichten zu.

Eine Struktur aus zwei dünnen BP-Schichten, die durch eine nichtleitende PE-Schicht getrennt ist, erreicht im Hochfrequenzbereich oberhalb 5GHz eine etwas höhere Schirmdämpfung als ein einlagiger LDPE-BP-Komposit, dessen PB-Schicht doppelt so dick ist, wie eine der Schichten des ersten Verbundes.

Die Vergrößerung des Abstandes zwischen den dünnen leitfähigen BP-Schichten durch eine isolierende Schicht größerer Dicke im Laminatverbund hatte oberhalb 2 GHz dann eine weitere Steigerung der Schirmdämpfung zur Folge.

Dieser Effekt wird in der oben genannten Untersuchungen [5] mit der verbesserten Abschirmung der Verbunde durch Mehrfachreflexionen begründet.

Über eine Verbesserung der Schirmdämpfung mit zunehmender Zahl der Schichten eines PMMA-MWNT-Komposites mit 10 Vol% MWNT berichteten auch Pande, Singh und Mathur u. a. [6], die für das Gießen der dünnen Filme in Toluol und Chloroform dispergierte Polymer-MWNT-Suspensionen einsetzen.

Im X-Bandbereich von 8,2 bis 12,4 GHz lag die Schirmdämpfung eines mehrschichtigen Systems aus 7 Schichten von jeweils 0,3 mm Dicke (= 2,1mm Gesamtdicke) gegenüber einem Verbund aus 2 Schichten von je 1,1 mm Dicke (= 2,2 mm Gesamtdicke) deutlich höher.

Die Zunahme der Abschirmwirkung in der 7-schichtigen Kompositestruktur mit steigender Zahl der Schichten wurde aber auf die wachsende Mikrowellenabsorption zurückgeführt.

Experimentell konnte auch eine Zunahme der Mikrowellenabsorption durch den höheren Absorptionsanteil der Schirmdämpfung nachgewiesen werden.

Theoretische und experimentelle Untersuchungen von Koledintseva et al. [7] an mehrschichtigen Polymergehäusematerialien mit einem Carbonfaser(CF)-Füllstoff zeigen, dass Komposite aus einer absorbierenden Polymerschicht (mit einem CF-Gehalt unterhalb der Perkolationsschwelle) und einer reflektierenden Polymerschicht (mit einem CF-Gehalt oberhalb der Perkolationsschwelle) für die Schirmdämpfung besonders effektiv sind.

Gegenüber Metallgehäusen mit simulierten Löchern im Schirm (die Lüftungsöffnungen und Kabeldurchführungen entsprechen) erreichen die untersuchten zweischichtigen Polymer-CF-Gehäuse deutlich höhere Schirmdämpfungen.

Grundlegende Zusammenhänge zum Umspritzen und Sandwichspritzgussverfahren (engl. Co-Injection Moulding) von Kunststoffen für den Bereich der Automotive werden in dem Bericht von Zhao et al. [8] aufgezeigt.

Beim Sandwichspritzguss müssen die Viskositäten von Hülle η_{skin} und Kernkomponente η_{core} aufeinander abgestimmt sein. Bei $\eta_{\text{core}}/\eta_{\text{skin}} > 1$ kann sich die Kernschicht weniger gut in Fließrichtung ausbreiten und dehnt sich seitwärts (senkrecht zur Fließrichtung) aus, weshalb in der Nähe vom Einspritzpunkt sehr dünne Außenschichten im Verbund entstehen können, während für eine sehr leicht fließende Kernkomponente mit $\eta_{\text{core}}/\eta_{\text{skin}} < 1$ eine dünne Schicht im Inneren und dicke Schichten in der Hülle der Bauteile resultieren.

Ein anderes Problem beim 2K-Spritzguss ist die Haftung der Polymerkomponente insbesondere bei Hart/Weich-Verbunden. Das thermoplastische Hartsubstrat und das jeweilige thermoplastische Elastomer können für eine gute Benetzung der Schmelzen und Anbindung durch chemische bzw. physikalische Modifizierungen der Komponenten aneinander angepasst werden.

ABS-Sandwichgehäuse mit einem Stahlfaserfüllstoff entweder im Kern oder in der Außenschicht wurden als 3-fach Schichtsysteme bereits in der Arbeit von Roth und Mennig verspritzt und dann im Absorberraum untersucht [9]. Dabei soll nach Einbringen von 20 Ma% der Stahlfaserkomponente in die Außenschicht des Gehäuses (bei einer Variante von 50 Vol% Kern- und 50 Vol% Außenkomponente) die erzielte Schirmdämpfung noch oberhalb der eines 1K-Gehäuses mit 12,3 Ma% Stahlfasergehalt liegen, während durch den Einsatz des Stahlfaserfüllstoffes in der inneren Schicht des Bauteils (bei einer Variante mit 67 Vol% Mantel- und 33 Vol % leitfähiger Kernkomponente) die Schirmdämpfung erheblich absinkt.

Über den Sandwichspritzguss von PP-Carbon Nanotube (CNT) –Verbunden beim Einsatz von bis zu 10 Ma% der Nanoteilchen und den mechanischen Verbundeigenschaften berichteten Okubo et al. [10]. Allerdings wurden in der Studie weder die elektrischen Eigenschaften noch die Schirmdämpfung der Komposite untersucht.

Polypropylen-Carbon-Nanofaser (CNF)-Komposite und Polypropylen-Hybride mit einem Additivmix aus CNF und CNT wurden in den Untersuchungen von Martins, Paiva Rodrigues und Carvalho [11, 12] in einem Zweisechneckenextruder compounding und anschließend mittels 2K-Spritzguss zu Sandwichverbunden mit einem Nanokompositkern und PP in der Außenhülle und auch zu Verbunden mit einem inneren PP-Kern und einer Nanokompositehülle verarbeitet. Die gespritzten Teile mit einem inneren PP-Kern und den Nanokomposite in der äußeren Schicht hatten ähnliche mechanische Eigenschaften wie das reine PP-Material aber eine antistatische Oberfläche.

Mittels einer PP-Hybridschicht mit einer Nanofüllstoffmischung aus 3,5% CNF und 1% CNT, die entweder im Kern oder der äußeren Hülle der Sandwichverbunde zum Einsatz gekommen ist, konnten gegenüber PP-CNF bei 4,5 Ma% Füllgrad [12] die mechanischen Eigenschaften verbessert und der elektrische Widerstand um mehrere Größenordnungen (4 Zehnerpotenzen) abgesenkt werden.

Bei den Recherchen für das Vorhaben sind auch weitere wärmeleitfähige Carbon-Nanotube-haltige Polymersysteme bekannt geworden, wobei aber durch den alleinigen Einsatz dieser Nanoteilchen in einem Kunststoff offenbar nur ein moderater Anstieg der Wärmeleitfähigkeit λ erreicht wird.

Im System PP-MWNT beobachteten Kashiwagi et al. [13] und Kim et al. [14] bei Zusätzen zwischen 2 bis 20 Ma% gegenüber reinem PP nur etwa eine Verdoppelung der Wärmeleitfähigkeit.

Auch bei neueren Wärmeleitfähigkeitsmessungen an Elastomerkompositen mit einer Latexmatrix unter Zusatz von maximal 20 Ma% CNT wird durch Haidar und Mitarbeiter [15] aus dem Jahr 2009 lediglich über eine geringfügige Verbesserung der Wärmeleitfähigkeit berichtet. Danach ist die Eignung der MWNT-Komponente für wärmeleitfähige Polymersysteme auch bei höheren Gewichtsanteilen durch das Fehlen durchgängiger thermischer Pfade und den hohen thermischen Oberflächenwiderstand infolge einer gestörten Phononenübertragung im Komposit [16] stark eingeschränkt, während die elektrische Perkolation in den Nanocompositen aber schon durch Zusatz weniger Gewichtsprozent einstellbar ist.

Einen beträchtlichen Anstieg der Wärmeleitfähigkeit konnten Sanada, Tada und Shindo im Jahr 2009 [17] rechnerisch und experimentell in Polymer-MWNT-Hybriden mit Al_2O_3 -Nano- und Mikropartikeln nachweisen. Dieses wird auch durch eigene Untersuchungen des TITK an HDPE-MWNT- Al_2O_3 -Hybriden in [18] belegt. Durch die Anwesenheit einer nanoskaligen wärmeleitenden Zweitkomponente neben dem mikroskopischen Primärfüllstoff werden die thermischen Oberflächenwiderstände im Polymerkomposit offenbar verringert und Photonen effizienter durch den Festkörper transportiert.

Mehrschichtige spritzgegossene MWNT- oder SWNT-haltige Polymerverbunde mit wärmeleitfähigen Eigenschaften werden in der Literatur kaum beschrieben.

Ursache hierfür sind bereits die Verarbeitungsschwierigkeiten bei den einschichtigen, binär zusammengesetzten Polymer-CNT-Kompositen, deren Schmelzviskositäten durch die hohen erforderlichen Füllgrade der CNT-Komponente enorm ansteigen, während die Wärmeleitfähigkeit der Systeme nur mäßig angehoben werden konnte. So wurde durch Ghose, Watson, Delozier u. a. [19] an einem Ultem-Komposit (Polyimide) mit 20 Ma% MWNT und bei zufälliger Ausrichtung des Nanofüllstoffs lediglich über eine Wärmeleitfähigkeit von 0,5 W/mK berichtet. Für λ konnte in den Untersuchungen erst bei definierter Ausrichtung der MWNT und Messung parallel zu den Fibrillen ein Wert von etwa 2,1 W/mK erreicht werden.

Bisher bekannte und auch im TITK untersuchte Polymer-CNT-Hybride mit wärmeleitenden Eigenschaften enthalten einen weiteren mikroskopischen wärmeleitfähigen Füllstoff, so dass wegen des hohen Gesamtfüllgrades eine starke Zunahme der Schmelzviskosität zu verzeichnen ist. Wärmeleitfähige Hybride, wie das HDPE-MWNT- Al_2O_3 [18, 20], lassen sich wegen der geringen Fließfähigkeit der Systeme nur noch sehr schwierig verspritzen und deshalb auch nicht mehr mittels 2K- oder Sandwichspritzgussverfahren zu einem mehrschichtigen Bauteil verarbeiten.

Aus der Literaturrecherche wird das hohe Potenzial mehrschichtiger multifunktionaler Polymer-MWNT-Gehäusematerialien für die Abschirmung von Radio- und Mikrowellen sichtbar. Für das FuE-Projekt sind daher insbesondere mehrschichtige Gehäuse aus reflektierenden und absorbierenden Schichten von Interesse, die durch diesen Verbundaufbau die Elektronik besser vor elektromagnetischer Interferenz schützen.

Durch die Herstellung eines 2- oder 3-schichtigen Verbundaufbaus lassen sich auch gleichzeitig die Eigenschaften von elektrisch leitfähigen und isolierenden Polymerkompositenschichten in einer Gehäusewand integrieren.

Die Eignung mehrschichtiger gespritzter MWNT-haltiger Hybridverbunde zur Entwärmung der Elektronik kann aus der Literatur bisher nur anhand weniger untersuchter einschichtiger MWNT-haltiger Hybridsysteme abgeleitet werden.

Elektrisch isolierende (zur Vermeidung eines Kurzschlusses der Elektronik) und thermisch leitfähige Eigenschaften (zur Ableitung der Wärme) könnten aber mittels einer speziellen MWNT-freien und wärmeleitfähig gefüllten Schicht im Gehäuseinneren realisiert werden,

während eine auf der Außenseite oder in einer Zwischenschicht liegende MWNT-haltige Hybridschicht des Gehäuses dann sowohl mit einer schirmdämpfenden als auch wärmeleitfähigen Funktion ausgestattet ist.

Die Ergebnisse der Patentrecherchen zu den ein- und mehrschichtigen Polymer-CNT-Gehäusematerialien und Polymer-CNT-Hybriden, die z. T. auch schirmdämpfende und wärmeleitfähige Eigenschaften aufweisen, sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 1: Ergebnisse der Patentrecherche

Nr.	Patent/Titel	Anmelder/Datum	Kurze Beschreibung
P1	US 5714102 Method for manufacturing electromagnetic shield having multiple polymeric layers of differing fill compositions	E. A. Highum A. W. Mueller Th. W. Nash u.a. International Business Machines (US) 03-02-1998	Schirmdämpfende Gehäuse werden mittels Sandwichtspritzguss verspritzt, wobei die Mittelschicht einen hochpermeablen Füllstoff wie Carbonyl-eisen und die äußeren Schichten Nibe-schichtetes Graphit enthalten.
P2	US2010/0188833 Electromagnetic interference shielding structure including carbon nanotube or nanofibre films and methods	Z. Liang B. Wang Ch. Zhang J. G. Park Florida State University Research Foundation (US) 29-07-2010	Die schirmdämpfenden Strukturen bestehen aus Polyethylen- (LDPE) oder Polymethacrylimidschaum-Schichten und Buckypaper(BP)-Lagen, wobei letztere aus SWNT oder MWNT hergestellt wurden. Diese Schichtungen erzeugen eine innere Mehrfachreflexion. Die isolierende Schicht zwischen den BP-Lagen kann aus einem dielektrischen Film, Polymer oder auch Luft bestehen.
P3	US2010/0096181 und auch EP2131642 Electromagnetic shield sheet and RFID plate	M. Nakamura Y. Koyamashita Kabushiki Kaisha Asahi Rubber u. Kabushiki Kaisha Fine Rubber Kenkyuusho ... (JP) 22-04-2010	Beanspr. werden 2-bzw. 3-schichtige schirmdämpfende Verbunde, wobei insbesondere 2 Schichten eine unterschiedliche DK aufweisen. In d. Bsp. wurden Carbonfasern, Carbon Black u MWNT sowie ein magn. Material (Ni) u. spez. Mischungen d. Additive in Silikonelastomer- und auch PUR-Schichten eingearbeitet. Erwähnt wird auch d. Herst. mehrschichtiger Verbunde mittels co-injection moulding.
P4	US2011/0039059 Molding article with EMI shielding film and method for making the same	H.-C. Hung Hon Hai Precision Ind. Co. Ltd. (TW) 17-02-2011	Ein elektromagnetisch abschirmender Polymerfilm enthält Carbon Nanotubes, auf dem durch Spritzguss eine weitere thermoplastische Schicht (Substrat) aufgebracht ist.
P5	US 2010/0136327 Method of preparation of a MWCNT/polymer composite having electromagnetic interference shielding effectiveness	C.-C. Martin Ma S.-M. Yuen C.-Y Chuang K.-C. Yu Sh. Y. Wu National Tsing Hua University (TW) 03-06-2010	MWNT-haltige PMMA-Lösg. (in situ polymerisiert oder durch Eindispergieren der MWNT in die fertige Polymerlösg.) wurden in eine Form zu Filmen von 0,1 mm Dicke gegossen oder zur Beschichtung von PET-Folien (PET/PMMA-MWNT) eingesetzt. Eine schichtenförmige Struktur z.B. aus 10 Lagen der PET/PMMA-MWNT-Lagen hatte bei gleichem MWNT-

			Gehalt eine größere Schirmdämpfung als ein Komposit aus den (zusammenhängenden) PMMA-MWNT-Schichten
P6	US 7988896 Method of preparing carbon nanotube/polymer composite material	Q.-C. Zhang P.-Ch. Song C.-H. Liu S.-S. Fan Tsinghua University, (China) Hon Hai Precision Ind. Co. Ltd. (TW) 02-08-2011	Polymer-CNT-Lagen (aus einer Prepolymer-Lösg. oder aus einer Dispersion der CNT im fertigen Polymer) werden in mehrschichtige Verbunden integriert, wobei auch eine isolierende Barriere zwischen den Polymer/CNT-Schichten eingebracht wird.
P7	JP2008258253 Material excellent in electromagnetic wave shielding property and heat dissipation and molded good	S. Yoshimitsu N. Katsunori Technes Co. Ltd. (JP) 23-10-2008	In Polymermaterialien wie PP und Polyamid sind neben Al_2O_3 , AlN, BN u. a. Carbonfasern und auch Carbon Nanotubes eindispersiert, wobei zwischen 1 MHz und 1 GHz z. T. ein hohes Schirmdämpfungsniveau und eine gute Dissipation der Wärme erreicht wird.
P8	US20090016025 Thermally conductive EMI shield	R. N. Johnson Laird Technologies Inc. (US) 15-01-2009	Fe, FeSi, magnetische Legierungen, Ferrite und auch Ag werden mit thermisch leitfähigen Materialien wie AlN, BN, Metalloxiden in einer Polymermatrix (Elastomer oder Thermoplast) kombiniert und die schirmdämpfende Einzelschicht wird zwischen der elektronischen Komponente und der Wärmesenke implementiert.
P9	EP2287244 Highly thermally-conductive moldable thermoplastic composites and compositions	B.K. Chandrasekhar u.a. Laird Technologies Inc. (US) 24-05-2010	Die thermoplastischen Hybridzusammensetzungen enthalten in den Ausführungsbeispielen LCP und Polyphenylensulfid als Matrices und Carbonfasern, Ag coated Cu, und Ag/Graphit, und deren Mischungen als wärmeleitfähige Komponente, wobei die gemessenen Wärmeleitfähigkeiten der gepressten und verspritzten Systeme zwischen 11 bis 33 W/mK liegen sollen.

Am Beispiel des Patent P1 aus dem Jahr 1998 wird aufgezeigt, dass der Sandwichspritzguss von schirmdämpfenden Gehäusen mittels einer elektrisch leitfähigen Kompositeschicht in der Hülle und einer weichmagnetisch gefüllten Schicht im Kern der Verbundstruktur bereits seit vielen Jahren zum Stand der Technik gehört, wobei aber die Herstellung spritzgegossener Polymer-MWNT-Schichten zu diesem Zeitpunkt noch nicht bekannt war.

Aus MWNT oder SWNT hergestellte Bucky-paper-Lagen, die mit polymeren Zwischenschichten zusammen in mehrschichtig strukturierte Composite im Patent P2 eingebracht sind, oder aus Polymerlösungen gewonnene PMMA-MWNT-Filme und spezielle Polymer-CNT-Schichten in den Patenten P5 und P6, erreichen beim Einbringen einer (zusätzlichen) isolierenden Barriere zwischen zwei benachbarten elektrisch leitfähigen Schichten eine deutlich höhere Schirmdämpfung. Dieser Effekt wird mit der Zunahme der Mehrfachreflexionen in den Verbundstrukturen begründet.

Die Herstellung der Verbundstrukturen erfolgte im Patent P2 aber durch ein "filmstacking"-Verfahren der elektrisch leitfähigen Schichten bzw. in den Patenten P5 und P6 aus Polymer-

filmen von Polymer-MWNT-Lösungen und nicht mittels eines Spritzgussverfahrens, das technologisch weniger aufwändig ist.

Im Patent P3 werden mehrschichtige schirmdämpfende Polymerverbunde beansprucht, die mittels eines Pressverfahrens hergestellt sind und deren Schichten auch CNT enthalten können. Die gefüllten Polymerschichten wurden dann z.B mit steigenden Füllstoffgehalten zu einem 3-schichtigen Verbund (mit CNT-Gehalten von 5phr/10phr/20phr) zusammengesetzt, der bei den SE-Messungen von der Seite der niedrigsten Konzentration mit einer elektromagnetischen Welle durchstrahlt wurde. Gegenüber den 3-schichtigen Verbunden, die nur den CNT-Filler oder Carbonfasern enthielten, erreicht eine Hybridmischung aus jeweils 50% CNT und 50% Carbonfasern bei 1GHz dann eine höhere Schirmdämpfung.

Erwähnt werden auch Spritzgussverfahren und das Co-Injection Moulding zur Herstellung dieser Verbunde, wobei aber das Problem der hohen Viskosität der CNT-haltigen Systeme und die unzureichende Verarbeitbarkeit der hochgefüllten schirmdämpfenden Zusammensetzungen beim 2K-Spritzguss oder dem Sandwichspritzguss bisher ungelöst sind.

Ein Spritzgussprozess wird dann im Patent P4 zum Aufspritzen einer thermoplastischen Polymerschicht auf einen schirmdämpfenden transparenten Polymer-CNT-Film eingesetzt, so dass ein zweischichtiger Verbund entsteht.

Schirmdämpfende und gleichzeitig wärmeleitfähige Polymerkomposite, die aber nur als einschichtige Verbunde ausgeführt sind, werden im Patent P7 beansprucht.

In den thermoplastischen PP- und PA-Kompositen können außer Al_2O_3 , AlN, BN und Carbonfasern auch Kohlenstoff-Nanoröhren eingesetzt werden.

Offengelegt werden im Patent P8 einschichtige Kompositematerialien aus Elastomer- (auch TPE-) und aus thermoplastischen Polymermatrizes, welche mit Eisen und dessen magnetischen Legierungen, AlN, BN und Metalloxiden gefüllt sind und schirmdämpfende sowie wärmeleitfähige Eigenschaften aufweisen.

Erst in Verbindung mit einem adhäsiven Film oder einer temperatursenkenden Schicht liegen dann mehrschichtige Systeme vor. Die Fertigung eines Verbundes aus einer adhäsiven oder temperatursenkenden Schicht und der thermisch leitfähigen, schirmdämpfenden Schicht mittels eines 2-Komponentenspritzgussverfahrens ist allerdings nicht Gegenstand des obigen Patentes.

Das Patent P9 beschreibt hochgefüllte, wärmeleitfähige Polymerkomposite, die durch Pressen oder Spritzguss zu einschichtigen Verbunden verarbeitet werden. Die exemplarisch untersuchten PPS- und LCP-Komposite können dabei auch CNT enthalten. Eine zusätzliche schirmdämpfende Funktion der Stoffsysteme oder die Fertigung von wärmeleitfähigen Mehrfachschichten mittels Mehrkomponentenspritzguss wurde im Patent aber nicht beansprucht.

Anhand der Patentrecherchen wird ersichtlich, dass mehrschichtige, schirmdämpfende Verbundstrukturen mit einem Carbon-Nanotube-Filler oder auch Füllstoffkombinationen der CNT mit anderen elektrisch leitfähigen oder weichmagnetischen Komponenten für den Schutz der Elektronik vor EMI von erheblichem Interesse sind. Durch die hohe Leistungsdichte und die wachsende Kompaktheit der Elektronik ist aber auch eine wirksame Entwärmung der elektronischen Baugruppen erforderlich. Im Fokus der Forschungs- und Entwicklungsarbeiten liegen daher auch zunehmend Gehäusematerialien mit Mikrowellenabschirmenden und wärmeleitfähigen Eigenschaften, deren Herstellung aber bisher kaum mittels Zweikomponentenspritzgussverfahren untersucht wurde.

3. Experimenteller Teil

Bei den Compoundierversuchen wurden zunächst eine Auswahl möglicher geeigneter Mikrowellen-absorbierender sowie elektrisch und thermisch leitfähiger MWNT-haltiger Komposite und auch weichmagnetisch gefüllter Hybridzusammensetzungen unter Verwendung der Polymere ABS, Polyphenylensulfid und einem thermoplastischen SEBS-Elastomer (mit spezieller Haftung zu ABS für den Zweikomponentenspritzguss) hergestellt, an denen nach dem Spritzguss von einschichtigen Compositeplatten und Prüfkörpern zunächst die Schirmdämpfung und die Wärmeleitfähigkeit bewertet wurden.

Verwendete Polymermatrizes und Kunststoffmodifikatoren sowie während der Extrusion eingearbeitete elektrisch leitfähige und magnetische Füllstoffe sind in den Tabellen 2 und 3 aufgeführt.

Tabelle 2: Untersuchte Polymermatrizes und Kunststoffmodifikatoren

Polymer/Modifikator/ Füllstoff	Hersteller/ Lieferant	Lieferform (Funktion und Eigenschaften*)	MVR ISO 1133*/ empfohlene Verarbeitungstemp.
Polylac ABS 757 (=ABS)	A.Westensee und Partner Winsen /Luhe	Granulat, natur, ungefüllt	22 g/10 min (220°C/10 kg) 220-250°C
Badaflex TPE –S 70A 1791LD 2K (=TPE)	Bada AG, Bühl/Baden	Granulat, thermo- plastisches SEBS- Elastomer, ungefüllt, haftungsmodifiziert für ABS u. ABS/PC	180-240°C
Polyphenylensulfid Fortron-Typen 0205B4 (=PPS) 0214B1 (=PPS2) 0203B6 (=PPS4)	TICONA, Kelsterbach	Pulverförmig, mittlere Korngröße ≥300 µm, leichtfließende unge- füllte Typen	320-340°C max. 350°C
Polyphenylensulfid FZ-2100 (=PPS3)	DIC Europe GmbH, Düsseldorf	Granulat, schwarz (leicht gefülltes ruß- haltiges System)	300-340°C
Elvaloy 1125AC (mo =EMA)	DuPont Packag- ing & Industrial Polymers	Granulat (Schlagzäh- modifikator) Ethylenmethyl- acrylat- Copolymer	0,5g/10 min (190°C/2,16kg)
Levamelt 450 gmsa (TSEV0113GB) (mo2=EVA)	LANXESS Deutschland	Granulat (Schlag- zähmodifikator z. B. für ABS mit 45% Ethylenvinylacetat)	1-5 g/10min (190°C/21kg)
Elvaloy 1820AC (mo3=leichtfließendes EMA)	DuPont Packag- ing & Industrial Polymers	Granulat (Schlagzäh- modifikator) Ethy- lenmethylacrylat- Copolymer	8g/10min (190°C/21kg)
Genioplast Pellet S (=GPP)	Wacker Silico- nes	Granulat (inneres Gleitmittel) auf Basis Silicongumi/Siloxan	Schmilzt nicht und zersetzt sich bei kurzzeitiger thermi- scher Belastung erst oberhalb 300°C.

Tabelle 3: Untersuchte elektrisch leitfähige und weichmagnetische Füllstoffe

Elektrischer/magnetischer Füllstoff	Hersteller/Lieferant	Lieferform * (und Eigenschaften)	weitere Eigenschaften*
Nanocyl 7000	Nanocyl S.A. Sambreville, Belgien	pulverförmig, MWNT	9,5 nm Durchmesser der Fibrillen, etwa 10% Metalloxide Co-Gehalt < 1%
Bekishield GR-75/C12-E/5-S	Bekaert Faser Vertriebs GmbH	Granulat-Batch mit 75% Stahlfaseranteil	11 µm Faserdurchmesser, 5 mm Schnittlänge
Bekishield GR-90/E/5	Bekaert Faser Vertriebs GmbH	Granulat-Batch mit 90% Stahlfaseranteil	8 µm Faserdurchmesser, 5 mm Schnittlänge
Ferrit Manifer 196 (=Ferrit#)	Tridelta AG	pulverförmig, MnZn-Ferrit	< 20µm (bis 1µm) *** $\mu_i = 2000$ ($f \leq 0,01$ MHz) $R = 2\Omega m$ (=200Ωcm)
Ferrit Fi 340 (=Ferrit1)	SUMIDA AG Obernzell	pulverförmig, MnZn-Ferrit	$D_{Mittel} = 78\mu m$ (18-174µm)*** $\mu_i = 4300$ ($f \leq 0,4$ MHz) $R = 1\Omega m$ (=100Ωcm)
Eisenlegierung (=FeSc)	SUMIDA AG Obernzell	pulverförmig, unregelmässig geformte Teilchen	$D_{Durschnittsw.} = 65\mu m$ *** $D_{Mittel} = 20-180\mu m$ $\mu_i = 100$

Anmerkungen:

*Angaben der Herstellerfirmen. **Die magnetischen Permeabilitätswerte beziehen sich auf Messungen an Ringkernen kompakter Proben. *** Die Partikelverteilung der Ferrite und der Eisenlegierung wurde im TITK mikroskopisch bestimmt.

MWNT, Ferrite und die Eisenlegierung wurden mittels Extruder ZSK 25 WLE der Fa. Werner & Pfleiderer jeweils in die Polymermatrix ABS, PPS und in das thermoplastische SEBS-Elastomer eingearbeitet und die Komposite anschließend für die verschiedenen mechanischen und elektrischen Prüfungen sowie Schirmdämpfungsmessungen auf einer Zweikomponentenspritzgussmaschine 110/350H/130V der Wittmann-Battenfeld GmbH & Co. KG zunächst zu 1K-Prüfkörpern verspritzt.

Für die Herstellung der stahlfaserhaltigen Komposite und der verschiedenen Polymer-MWNT-SF-Hybride wurden die Stahlfaserbatches direkt im Extrusionsprozess eingebracht. Die Stahlfasern wurden unter weitgehend schonenden Scherbedingungen bei einem mittleren Durchsatz und möglichst geringer Schneckendrehzahl, z. B. von 40kg/h bei 80 U/min, auf einem ZSE 40 Maxxtorque 52D Extruder der Fa. Leistritz mit Standardschnecke und verkürzter Extrusionsstrecke über die Seitenbeschickung entweder in die jeweilige Kunststoffmatrix oder in die zuvor am ZSK25-Extruder hergestellten binär zusammengesetzten Polymer-MWNT-Komposite eingearbeitet.

Zweikomponenten- und Sandwichspritzguss von MWNT-haltigen Kunststoffen und Polymerhybriden und vorbereitende Arbeiten

Die Spritzgusserstellung eines zweischichtigen Verbundes und eines dreischichtigen Bauteils mittels Sandwichspritzguss ist schematisch in den Abbildungen 1a und 1b dargestellt. Für die Spritzgussversuche der zweischichtigen Polymerverbunde auf der Zweikomponentenspritzgussmaschine der Fa. Wittmann-Battenfeld GmbH & Co. KG (des Typs Battenfeld HM 110/350H/130V) musste erst eine geeignete Werkzeugform hergestellt werden.

Durch die Thermoform GmbH Kunststofftechnik und Formenbau in Pößneck wurde eine Werkzeugform für eine 100x100x4 mm³ plattenförmige Kavität angefertigt, mit der auch die Herstellung von einschichtigen Platten mit der Dimension 100 x 100 x 2mm³ möglich ist.

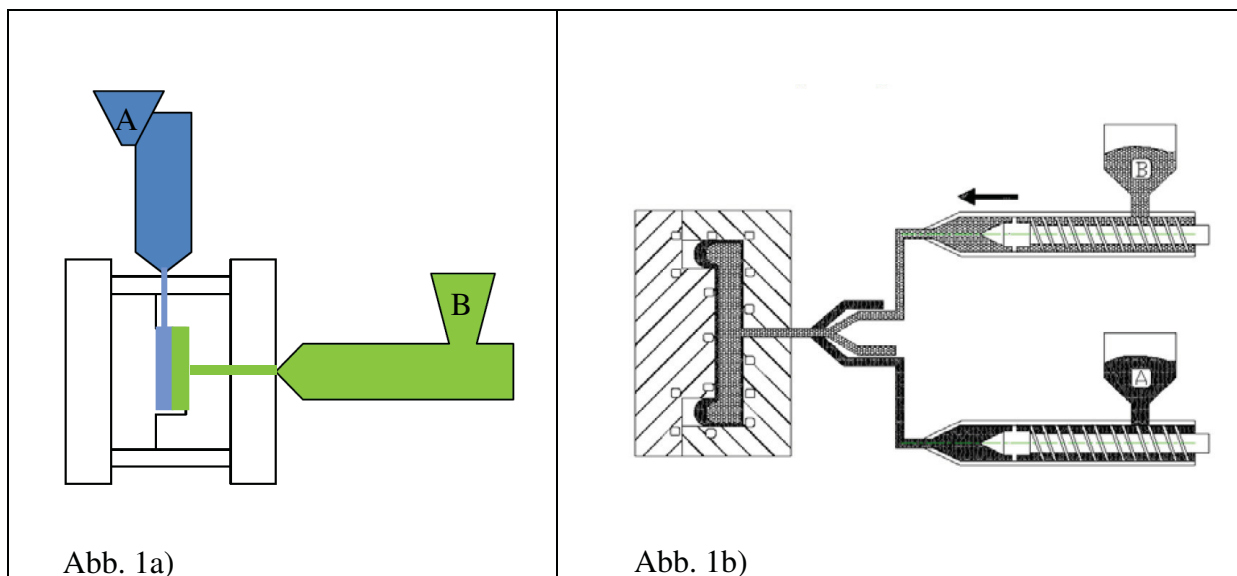


Abbildung 1a-b: Darstellung des Zweikomponenten- (1a) und Sandwichspritzgusses (1b) von A/B- und A/B/A-Verbundstrukturen, entnommen aus [8].

Die gespritzten, zweischichtigen Plattenverbunde wurden für die Durchführung der elektrischen, Schirmdämpfungsmessungen und der Wärmeleitfähigkeitsuntersuchungen eingesetzt und auch zum Aufbau von würfelförmigen Gehäusen für die Messungen im Absorberraum verwendet.

Beim Sandwichspritzguss werden zwei Schmelzen aus zwei Spritzguss-einheiten A und B in einer einzigen Kavität nacheinander zusammengeführt, so dass je nachdem ob A oder B zuerst eingespritzt wird, Verbundkörper mit der Schichtenfolge A/B/A bzw. B/A/B entstehen. Die erste eingespritzte Schmelze bildet demnach die Hülle und die zweite Komponente den Kern des Sandwichverbundes.

Die Polymerschmelzen müssen beim Sandwichspritzguss auf der 2K-Maschine über eine temperaturgeregelte und mechanisch gesteuerte Sandwichzwischenplatte (oder auch Indexplatte) in die Werkzeugform eingespritzt werden.

Mit der Herstellung und der Anpassung der Sandwichzwischenplatte an den Wittmann-Battenfeld-Spritzgussautomaten wurde die Fa. A&E Produktionstechnik GmbH in Dresden beauftragt.

Für den Sandwichspritzguss mussten dann spezielle Werkzeugformen für eine plattenförmige Probe und für ein Modellgehäuse beschafft werden, welche durch die Thermoform GmbH Kunststofftechnik und Formenbau in Zusammenarbeit mit der Fa. A&E Produktionstechnik GmbH und dem TITK entwickelt wurden.

Für die Sandwichspritzgussversuche wurde die Dimension der verwendeten Platte auf 91 x 91 x 3,5 mm³ festgelegt.

Die Gehäuse wurden für die Schirmdämpfungsmessungen im Absorberraum jeweils aus einem Deckelober- und einem Gehäuseunterteil gespritzt, die über 4 Schraubverbindungen zusammengehalten werden.

Das fertig montierte Gehäuse hatte ohne Berücksichtigung der Entformungsschrägen eine äußere Abmessung von etwa 89x89x30 mm³ und eine mittlere Wandstärke von 3 mm.

Widerstandsmessungen

Die Schirmdämpfung eines elektrisch leitfähig gefüllten Polymergehäuses wird entsprechend Kapitel 4 maßgeblich vom spezifischen Durchgangswiderstand des eingesetzten Komposites bzw. von dessen Volumenleitfähigkeit geprägt.

Am Messgerät Milli-TO3 (Fischer Elektronik GmbH, Diepensee) wurden mittels einer Zweipolmessung an den spritzgegossenen einschichtigen Polymerverbunden im Probeninneren die spezifischen Durchgangswiderstände R_D bestimmt. Hierfür wurden aus gespritzten Zugstäben entnommene ISO-Normstäbe von $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ oder auch streifenförmige Prüfkörper aus den gespritzten Platten von 2 mm Dicke an den Enden mit Leitsilber lackiert.

Der Gleichstromwiderstand R_x wurde dann entweder hoch- oder niederohmig am Widerstandsmessgerät in der Zweipolmessvorrichtung gemessen. Aus R_x wurde anschließend der spezifische Wert R_D unter Berücksichtigung der vom Strom durchflossenen Querschnittsfläche A und der Länge der Probekörper l mittels der Formel $R_D = R_x \cdot A/l$ berechnet.

Die Schirmdämpfung eines Gehäuses kann durch eine zu geringe Oberflächenleitfähigkeit einer enthaltenden Bauteilkomponente erheblich reduziert werden.

Im Falle einer unzureichenden elektrischen Kontaktierung zwischen Gehäuseunterteil und Deckel oder den Platten eines würfelförmigen Prüfkörpers entstehen Löcher im Schirm, weshalb die Schirmwirkung des montierten Gehäuses gegenüber den elektromagnetischen Wellen abnimmt.

Deshalb wurden an den verspritzten Platten von $80 \times 80 \times 4 \text{ mm}^3$ und $91 \times 91 \times 3,5 \text{ mm}^3$ auch die Oberflächenwiderstände bestimmt. Die Oberflächenwiderstände wurden im hochohmigen Bereich insbesondere nach der DIN IEC 60093 mit einer Ringelektrode und niederohmig nach der DIN 53482 mittels Leitsilberstrichelektroden am Milli-TO3-Messgerät gemessen.

Mechanische Prüfungen

Soweit erforderlich, wurden die Steifigkeit, Festigkeit und Bruchdehnung der MWNT-haltigen Polymersysteme und der weichmagnetisch gefüllten Composite nach der DIN EN ISO 527 im Zugversuch gemessen. Die Charpy-Schlagzähigkeit der Composite wurde nach der DIN EN ISO 179 geprüft.

Die Haftung zwischen zwei Schichten in einer gespritzten Verbundplatte wurde zunächst im Dreipunktbiegeversuch in Anlehnung an die DIN 65148 untersucht, wobei aber statt eines Schubversagens ein Zugbruchverhalten der Prüfkörper sichtbar wurde, weshalb die Zugscherfestigkeit der Zweischichtsysteme nicht messbar ist.

Es wurden dann zweischichtige A/B-Verbunde verspritzt, bei denen die 2 mm dünnen Schichten nicht mehr aufeinander liegen, sondern sich nur noch an einer sehr kleinen Grenzfläche von $2 \times 20 \text{ mm}^2$ berühren. Die dabei verwendeten Probenstreifen hatten eine Dimension von $140 \times 20 \times 2 \text{ mm}^2$, welche in einem Trennkraftversuch in Anlehnung an die DIN EN ISO 527 untersucht wurden.

Rheologische Untersuchungen

Die Viskositätskurven wurden am Rotationsviskosimeter Dynamic Analyzer RDA II (Rheometric Scientific) in einer Platte-Platte-Konfiguration frequenzabhängig zwischen 0,01 bis 80 Hz an 2 mm dicken Probescheiben von 25 mm Durchmesser aufgezeichnet.

Die Viskosität der Polymerkomposite wurde bei Temperaturen untersucht, die sich an den praktischen Verarbeitungstemperaturen der ungefüllten oder teilweise verstärkten Kunststoffe orientieren.

Es wurden für ABS und das thermoplastische Elastomer jeweils Prüftemperaturen von 220 °C und für PPS eine Temperatur von 320 °C verwendet.

Schirmdämpfungs- und Reflexionsdämpfungsmessungen

Für die Untersuchungen der elektromagnetischen Schirmwirkung der ein- und mehrschichtigen Verbunde wurde im TITK ein neues Messverfahren eingesetzt, welches die Schirmdämpfung (SE) in einer zweiteiligen Messkammer der Fa. ALTRAN mittels Netzwerkanalysator ZVB 14 von Rohde & Schwarz in einem mittleren Frequenzbereich zwischen 800 bis 10 GHz misst.

Die Schirmwirkung der gespritzten Polymerkomposite wurde zusätzlich in einer Koaxialmesszelle mittels Netzwerkanalysator R3765BH von ADVANTEST an scheibenförmigen Prüfkörpern von 16 mm Außen- und 7 mm Innendurchmesser sowohl als Transmissions- und auch als Reflexionsdämpfung zwischen 40 MHz bis 3,8 GHz erfasst.

Bei den Reflexionsdämpfungsmessungen wurde eine Mikrowellen-undurchlässige Metallfolie hinter den Prüfkörperscheiben positioniert, so dass keine Transmission mehr stattfindet und nur noch das Absorptionsvermögen der Komposite (nach zweimaligen Durchgang durch die Probe) erfasst wird.

Mittels der Reflexionsdämpfungsmessungen sollte bei zweischichtigen Kompositen auch eine mögliche Richtungsabhängigkeit des Absorptionsvermögens bei unterschiedlicher Anordnung der A/B- und B/A-Zweischichtverbundplatten sichtbar werden.

Mit der Fernfeldmessung an den plattenförmigen Proben in der Koaxialmesszelle und der nachfolgend beschriebenen Untersuchung der Gehäuse im Absorberraum von 30 MHz bis 2 GHz wurde die Hörmann IMG in Nordhausen beauftragt.

Die Gehäuse wurden vor den Messungen im Absorberraum entweder aus gespritzten Deckel- ober- und Gehäuseunterteilen durch Schraubverbindungen oder aus gespritzten Platten zu würfelförmigen Körpern mittels eines elektrisch leitfähigen Klebstoffs zusammengefügt.

Bei letzteren Untersuchungen wurden jeweils 6 Platten von 80x80x4 mm³ aus den zweischichtigen Spritzkörpern entnommen. Die zweischichtigen Platten wurden entweder zu A/B- oder zu B/A-würfelförmigen Gehäusen zusammengesetzt. Dazu wurden die Plattenkanten von je 6 A/B-Verbundplatten mit einer in Richtung der Schicht B oder A abfallenden 45° Fase versehen.

In die Gehäuse wurden anschließend für die Aufnahme einer Empfangsantenne (Kugelsonde UKLP 9140A von Schwarzenberg) ein Loch von 15 mm Durchmesser gebohrt. Im Falle der verschraubten Gehäuse wurde die Bohrung für die Antenne in eine der schmaleren 83x30mm² Seitenflächen des Gehäuseunterteils eingebracht.

Der Versuchsaufbau bei den Messungen im Absorberraum ist in Abbildung 2 dargestellt.

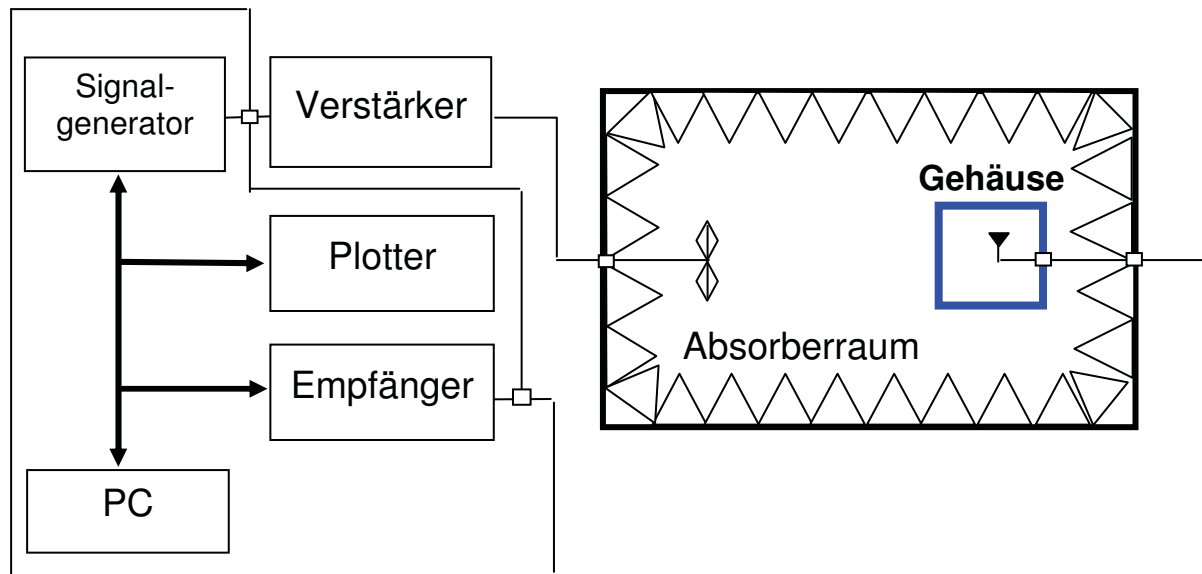


Abbildung 2: Schirmdämpfungsmessungen an Gehäusen im Absorberraum von 30 MHz bis 2 GHz nach der Norm VG 95373/T15

Wärmeleitfähigkeitsmessungen

Die Wärmeleitfähigkeit λ der Komposite wurde am Messgerät LFA 447 NanoFlash™ des Herstellers NETZSCH an den einschichtigen gespritzten Platten von 2 mm Dicke oder den mehrschichtigen 3,5 oder 4 mm dicken Platten (senkrecht durch die Probekörper) dynamisch nach der DIN EN 821 gemessen.

Aus der aufgenommenen Temperatur-Zeit-Kurve wird die Temperaturleitfähigkeit a und anschließend mittels einer Kalibrierprobe die spezifische Wärmekapazität c_p ermittelt, was bei Kenntnis der Materialdichte ρ eine Berechnung der Wärmeleitfähigkeit über die Gleichung 1 ermöglicht.

$$\lambda = a(T) \cdot \rho(T) \cdot c_p(T)$$

Gl. 1

Für die Bestimmung von c_p wurde bei den 2 mm dicken Proben das Polyimidmaterial Vespel und bei den 3,5 und 4 mm dicken Verbundkörpern eine Pyroceram-Referenz als Kalibrierstandard eingesetzt. Die Referenzmaterialien weisen bei bekannter Wärmekapazität eine entsprechende Materialdicke wie die Prüfkörper auf.

Am LFA 447 NanoFlash kann die Wärmeleitfähigkeit auch richtungsabhängig gemessen werden. Dadurch lassen sich auch prozessabhängige Füllstofforientierung in Kunststoffen und dünnen Polymerschichten nachweisen.

An ausgewählten einschichtigen Verbunden wurden außer den Wärmeleitfähigkeitsmessungen senkrecht durch die Probekörper auch Messungen in der Plattenebene parallel zur Fließrichtung der Schmelze durchgeführt. Wärmeleitfähigkeitsmessungen an den mehrschichtigen Verbunden parallel zu den Schichtlagen sind aber nicht sinnvoll, weil die unterschiedliche Ausbreitung der Wärme in den Schichten eines Gesamtverbundes nur als inhomogener Messeffekt von λ aufgezeichnet wird.

4. Theoretische Grundlagen zur Schirmdämpfung

Zusammenhänge zwischen elektrischer Leitfähigkeit, magnetischer Permeabilität und Schirmdämpfung SE der elektrisch leitfähig und magnetisch gefüllten Polymerkomposite sind den Gleichungen 2 und 3 zu entnehmen [1].

Die Schirmwirkung eines Materials gegenüber den elektromagnetischen Wellen und Feldern wird allgemein durch die Mechanismen Reflexion, Absorption und Mehrfachreflexion (M) bestimmt:

Schirmdämpfung (SE- shielding effectiveness) :

$$SE_{\text{total}} = 20 \lg E_0/E \quad (\text{„Einheit“ dB})$$

$$SE_{\text{total}} = SE_{\text{Reflexion}} + SE_{\text{Absorption}} + SE_{\text{M (korr)}}$$

$$SE_{\text{total}} = 20 \lg \left(\frac{\eta_o \delta \sigma}{2\sqrt{2}} \right) + 8,68 \frac{l}{\delta} \quad \text{Gl. 2)}$$

(Gl. 1 gilt im Fernfeld für eine elektrisch dicke Schicht wenn $t/\delta \geq 1,3$)

Für $SE_{\text{Absorption}} > 10\text{dB}$ ist $SE_{\text{M (korr)}}$ vernachlässigbar.

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{\pi f \mu \sigma}} \quad \text{Eindringtiefe der Welle} \quad \text{Gl. 3)}$$

η_o - Impedanz des Vakuums, 377 Ω

σ - Elektrische Leitfähigkeit der Probe

l - Probendicke

μ - magnetische Permeabilität

f - Frequenz

Die Schirmdämpfung hängt also sowohl von der elektrischen Leitfähigkeit σ als auch von der magnetischen Permeabilität μ der untersuchten Polymerkomposites ab.

Die magnetische Permeabilität eines Kunststoffes kann durch die Einarbeitung einer weichmagnetischen Komponente (auf Werte > 1) erhöht werden. Auf Grund der Verringerung der Eindringtiefe δ der elektromagnetischen Wellen im Polymerverbund nimmt dann der Absorptionsanteil der Schirmdämpfung zu.

Die Absorptionsverluste in einem mehrschichtigen Verbund ergeben sich aus der Summe der Einzelverluste in jeder Schicht, wobei anstelle von δ für jede i-te Schicht ein Absorptionskoeffizient α_i und dessen i-te Schichtdicke l_i eingeführt wird [5].

$$SE_{\text{Absorption}} = 8,68 (\alpha_1 * l_1 + \dots + \alpha_n * l_n) \quad \text{Gl. 4)}$$

In den Term $\mathbf{SE}_{\text{Reflexion}}$ gehen die intrinsischen Impedanzen η_i der Schichten aber multiplikativ ein:

$$\mathbf{SE}_{\text{Reflexion}} = 20 \lg \left| \frac{(\eta_o + \eta_1)(\eta_1 + \eta_2) \dots (\eta_n + \eta_{n+1})}{2\eta_o \cdot 2\eta_1 \dots 2\eta_n} \right| \quad \text{Gl. 5)}$$

Für die Impedanz gilt allgemein: $\eta = \sqrt{\frac{i\omega\mu}{\sigma + i\omega\epsilon}}$. Gl. 6)

Somit erhöht eine zunehmende Zahl von Schichten durch zusätzliche innere Reflexionsverluste die Mehrfachreflexion in einer Verbundstruktur, wenn die Absorptionsverluste vernachlässigbar sind. Durch den Einbau weiterer isolierender Lagen zwischen den elektrisch leitfähigen Schichten und die Bildung neuer Grenzflächen im Verbund kann dieser Effekt noch verstärkt werden [5].

5. Ergebnisse

5.1 Eigenschaften der einschichtigen Polymer-MWNT-Komposite und -Hybride

5.1.1 Elektrische Eigenschaften

Allgemein ist bei leitfähig gefüllten Kunststoffmaterialien erst beim Erreichen elektrischer Durchgangswiderstände kleiner $10 \text{ } \Omega\text{cm}$ bzw. bei Volumenleitfähigkeiten größer $0,1 \text{ S/cm}$ eine wirksame Abschirmung der elektromagnetischen Wellen und Felder möglich [21].

Dazu muss der eingesetzte Füllstoff ein durchgängiges Netzwerk von elektrisch leitfähigen Pfaden in der Polymermatrix bilden, so dass die Konzentration der leitfähigen Teilchen deutlich im überperkolierten Bereich des Polymerkomposites liegt.

Zunächst wurden die elektrischen Perkolationskurven der ABS-, TPE- und PPS-Komposite an einschichtigen spritzgegossenen Proben in Abhängigkeit vom Füllgrad der MWNT-Komponente aufgenommen. Anschließend wurden auch die Widerstandskennwerte von Polymer-nanohybriden erfasst, die Additivmischungen der MWNT mit einer weichmagnetischen Füllstoffkomponente, wie Stahlfasern, MnZnFerrit oder die pulverförmige Eisenlegierung (FeSc) enthalten.

Zusammenhänge zwischen Füllgrad der MWNT-Komponente und der mittels Zweipolmessverfahren ermittelten elektrischen Durchgangswiderstände der binär zusammengesetzten Polymer-MWNT-Komposite und ternären Hybride mit einer ABS-, TPE- oder PPS-Matrix sind in den Abbildungen 3 bis 5 dargestellt.

Die Zahlen vor den Additiven in einem Komposit oder Hybrid geben den Füllstoffanteil (Masseprozent) dieser Komponente an. Das System ABSmo-5NT-10SF enthält danach 5Ma% MWNT und 10Ma% Stahlfasern.

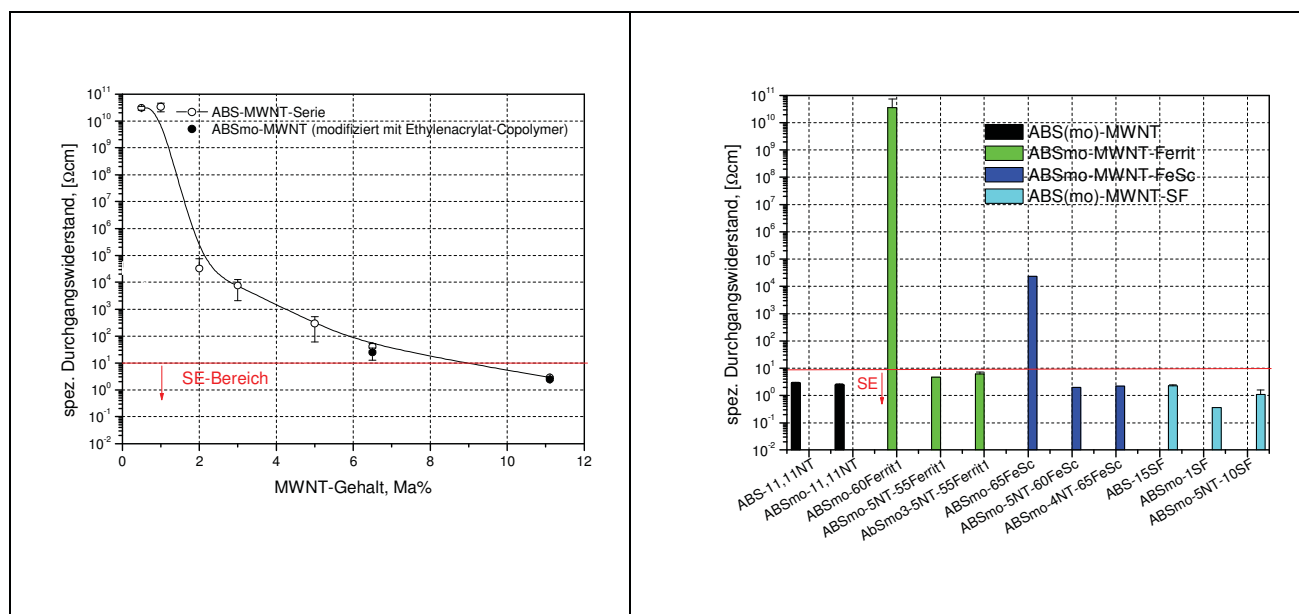


Abbildung 3: Durchgangswiderstände von ABS-MWNT-Kompositen und MWNT-haltigen Hybriden im Vergleich mit elektrisch oder weichmagnetisch gefüllten Polymereinstellungen ohne MWNT

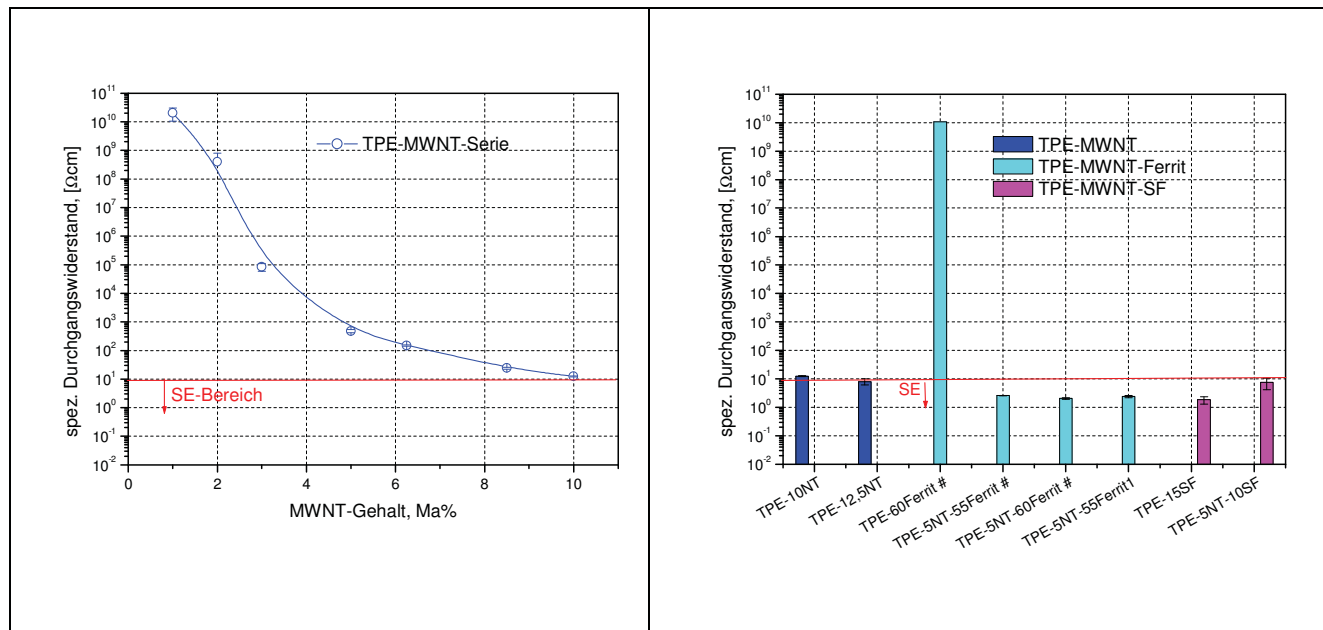


Abbildung 4: Vergleich der Durchgangswiderstände von TPE-MWNT-Kompositen und MWNT-haltigen Hybriden mit elektrisch oder weichmagnetisch gefüllten Polymereinstellungen ohne MWNT

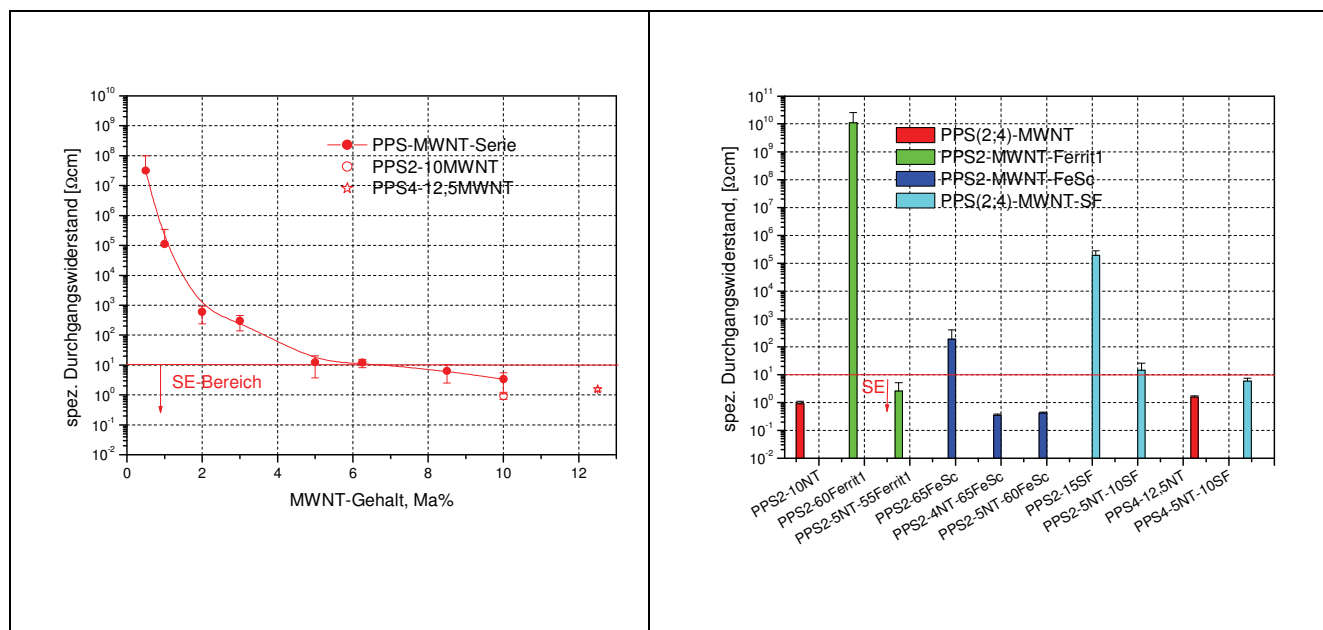


Abbildung 5: Durchgangswiderstände von PPS-MWNT-Kompositen und MWNT-haltigen Hybriden sowie von elektrisch oder weichmagnetisch gefüllten Polymereinstellungen ohne MWNT

Die Zahl hinter Matrix oder die Abkürzung mo weist auf die Art der eingesetzten Matrix bzw. eine Schlagzähmodifizierung hin. Weitere Erläuterungen zu den Probenbezeichnungen werden auf Seite I gegeben.

Die binär zusammengesetzten Polymer-MWNT-Einstellungen liegen bei Verwendung der PPS-Matrix in Abb. 5 bereits unterhalb 0,5 Ma% der MWNT-Komponente perkoliert vor, während die Nanoteilchen in ABS und TPE entsprechend Abb. 3 und 4 erst bei Füllgraden oberhalb 2 Ma% durchgängige Strompfade ausbilden.

Die erforderlichen niedrigen Volumenwiderstände der Komposite kleiner 10 Ωcm für eine schirmdämpfende Funktion der Gehäusematerialien sind im binären PPS-MWNT-System ab

etwa 7 Ma% und im ABS-MWNT erst ab 9 Ma% erreichbar. Der elektrische Widerstand des TPE-MWNT-Systems liegt aber selbst bei 10 Ma% MWNT-Füllgrad noch knapp außerhalb des schirmdämpfenden Bereichs.

Sämtliche mit elektrischen oder weichmagnetischen Co-Additiven gefüllte ABS-MWNT- und TPE-MWNT-Komposite und auch nahezu alle PPS-MWNT-Hybride mit Ausnahme der stahlfaserhaltigen Einstellung in der PPS2-Matrix sind offenbar in der interessanten Region für schirmdämpfende Polymermaterialien mit einem spezifischen Durchgangswiderstand unterhalb $10 \Omega\text{cm}$ angesiedelt. Der elektrische Widerstand des Komposites PPS2-5NT-10SF liegt allerdings nur knapp oberhalb dieses Grenzwertes.

Bei den Einstellungen PPS2-15SF und PPS2-5NT-10SF wurden die Stahlfasern gegenüber PPS4-5NT-10SF während der Compoundierung durch eine zu lange Verweildauer im Leistritz-Extruder ZSE 40 (insbesondere bei einem zu niedrigen Durchsatz) einer sehr starken mechanischen Beanspruchung ausgesetzt und dabei vermutlich auch stark zerkleinert.

PPS2-15SF liegt mit einem spezifischen Durchgangswiderstand von mehr als $10^5 \Omega\text{cm}$ nicht mehr im erforderlichen Widerstandsbereich für eine wirksame Schirmdämpfung, während der R_D -Wert von PPS2-5NT-10SF aber etwa 4 Größenordnungen kleiner ist und dabei schon sehr nahe an den spezifischen Widerstand der Einstellung PPS4-5NT-10SF herankommt.

Bei den MWNT-haltigen Polymer-Stahlfaser-Hybriden wirken sich Unterschiede in der Scherung der Stahlfaserkomponente bei der Extrusion offenbar nicht allzu stark auf den spezifischen Durchgangswiderstand aus.

In einem Polymer-Stahlfaser-Komposit können durch den Einsatz der Kohlenstoff-Nanoröhren demnach recht gut größere Lücken im leitfähigen Netzwerk einer gescherten oder kürzeren Stahlfaserkomponente überbrückt werden.

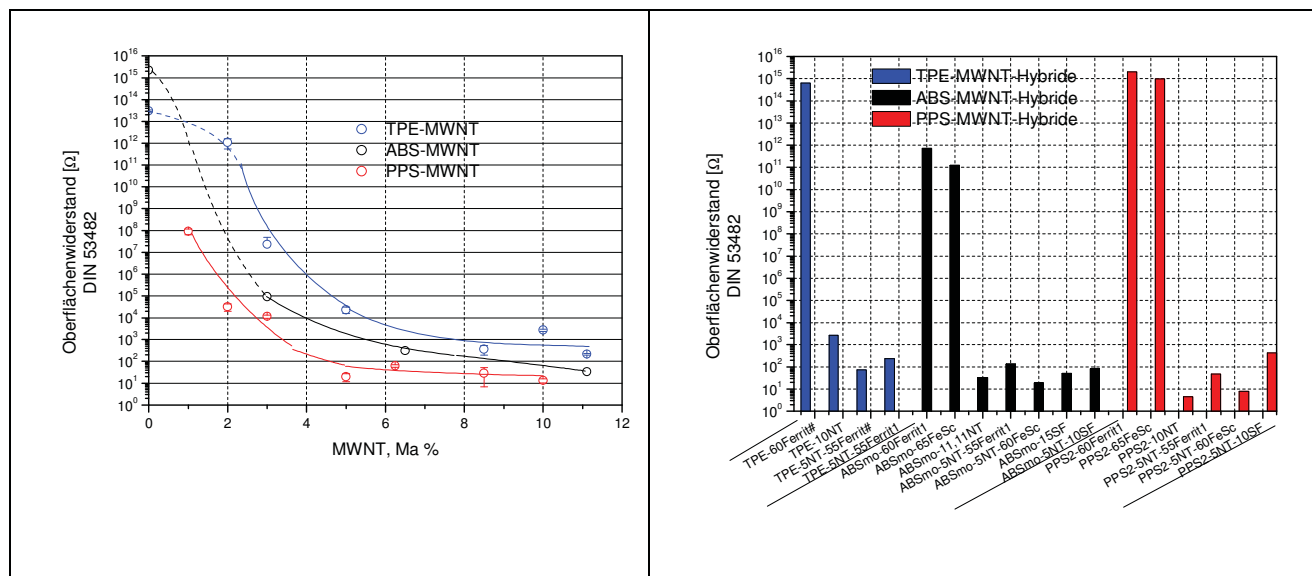


Abbildung 6:

Vergleich der Oberflächenwiderstände* der binär zusammengesetzten Komposite und MWNT-haltigen Hybride mit elektrisch oder weichmagnetisch gefüllten Polymereinstellungen ohne MWNT.

*Anmerkung: Oberflächenwiderstandswerte oberhalb $10^{11} \Omega$ wurden mittels großer Ringelektrode nach DIN IEC 60093 gemessen.

Nachfolgend werden die gemessenen Oberflächenwiderstände der binären Polymer-MWNT-Komposite und der Hybride diskutiert.

Die Oberflächenleitfähigkeit (die als elektrische Volumenleitfähigkeit in einer dünnen Oberflächenregion eines Materials gemessen wird) kann die Schirmwirkung bei metallischen sowie leitfähigen Polymerbeschichtungen oder auch bei Schichten geringer Leitfähigkeit auf einem schirmdämpfenden Substrat erheblich beeinflussen. Durch eine unzureichende elektrische Kontaktierung zwischen den schirmenden Gehäuseteilen nimmt die Schirmdämpfung des zusammengesetzten Gehäuses ab.

Beim Vorliegen einer ähnlichen Zusammensetzung (Füllung) von Volumen und Oberfläche der Polymerkomposite sollten trotz der Unterschiedlichkeit der Messverfahren zwischen den gemessenen Oberflächewiderständen in Abb. 6 und den Volumenwiderständen in Abb. 3 bis 5 korrelative Zusammenhänge bestehen.

Im überperkolierten Konzentrationsbereich liegen die Oberflächenwiderstände der binären Polymer-MWNT-Komposite und Hybride etwa um 1 bis 2 Größenordnungen höher als die Durchgangswiderstände. Es kann ohne weitere Untersuchungen aber nicht auf einen abnehmenden Konzentrationsgradienten der MWNT in Richtung der Oberfläche der gespritzten Proben geschlossen werden.

Anhand der gemessenen Oberflächenwiderstände in Abb. 6 und der spezifischen Durchgangswiderstände in Abb. 3 bis 5 wird sichtbar, dass die elektrischen Leitfähigkeiten insbesondere im überperkolierten Bereich sowohl an der Probenoberfläche als auch im Volumen des binär zusammengesetzten PPS-MWNT-Systems größer sind als beim ABS-MWNT, während das ABS-MWNT-System eine höhere Leitfähigkeit als TPE-MWNT aufweist.

Bereits bei den untersuchten binären Polymer-MWNT-Einstellungen und insbesondere bei den hochgefüllten Hybriden werden die erreichten Oberflächen- und die spezifischen Durchgangswiderstände erheblich von Dichteunterschiede der Komponenten und damit eher von den Volumen- als von Massegehalten der eingesetzten Füllstoffe bestimmt.

Durch die geringere Dichte des TPE mit $\rho = 0,95 \text{ g/cm}^3$ gegenüber ABS mit $\rho = 1,04 \text{ g/cm}^3$ lassen sich vergleichbare Volumenanteile der Kohlenstoff-Nanoröhren in den binären TPE-Einstellungen erst bei höheren Gewichtsanteilen des Nanofüllstoffs realisieren.

Der etwas niedrigere Volumenanteil der Kohlenstoff-Nanoröhren im überperkolierten Konzentrationsbereich des ABS gegenüber der PPS-Matrix, deren Dichte $\rho = 1,35 \text{ g/cm}^3$ beträgt, ist trotz vergleichbarer MWNT-Gewichtsprozente auch die Ursache für die höhere erreichte elektrische Leitfähigkeit, und somit die geringeren Durchgangs- und Oberflächenwiderstände der PPS-Komposite.

Berechnete Volumengehalte der MWNT-Komponente und des eingesetzten Ferrits, FeSc-Legierung und Stahlfasern sind in Abb. 7 und in der Tabelle 1A im Anhang für ausgewählte TPE-, ABS- und PPS-Einstellungen zusammen mit den gemessenen Durchgangs- und Oberflächenwiderständen dargestellt.

Obwohl die elektrische Leitfähigkeit der Nanokomposite maßgeblich durch den erreichten Dispergierzustand bei der Einarbeitung der Kohlenstoff-Nanoröhren im Polymer und auch durch schwache intermolekulare Wechselwirkungskräfte (wie π - π - und van der Waals-Wechselwirkungskräfte) zwischen der Matrix und den Nanoteilchen beeinflusst werden [22], nähern sich die spezifischen Durchgangswiderstandswerte im überperkolierten Bereich der verschiedenen spritzgegossenen Polymerkomposite bei vergleichbarem MWNT-Volumengehalt stark an.

Dieses ist z. B. bei den Kompositen TPE-12,5NT, ABS-11,11NT und PPS-8,5NT in Tabelle 1A bei sehr ähnlicher Volumenfüllung der MWNT zwischen 6,8 bis 7,2 Vol% oder auch noch bei den Einstellungen TPE-8,5NT, ABS-6,5NT und PPS-5NT zwischen 3,9 bis 4,1 Vol% zu beobachten.

Die Oberflächenwiderstände unterliegen aber erheblich größeren Schwankungen als die Durchgangswiderstände. Insbesondere weichen die Oberflächenwiderstände der Polymereinstellungen TPE-8,5NT, ABS-6,5NT und PPS-5NT bei nahezu gleichen Volumenanteilen stärker von einander ab.

Der Einfluss einer weiteren enthaltenen, elektrisch leitfähigen oder weichmagnetischen Co-Komponente auf die Widerstandskennwerte der TPE-, ABS- und PPS-MWNT-Hybride kann wegen der großen Dichteunterschiede der Füllstoffe erst durch die Berechnung der Volumengehalte der Komponenten bewertet werden.

Durch die Einarbeitung der schwach leitfähigen Ferrit-Komponente werden die Durchgangswiderstände der Hybride TPE-5NT-55Ferrit1, ABSmo-5NT-55Ferrit1 und auch PPS-5NT-55Ferrit1 gegenüber den binären Einstellungen mit ähnlichen MWNT-Volumenfüllgraden, wie TPE-10NT, ABSmo-8,5NT und PPS-8,5NT deutlich abgesenkt. Dieses lässt sich nur durch eine stärkere Dispergierung der Kohlenstoff-Nanoröhren in den Hybriden begründen, da die Ferritkomponente auf Grund des relativ hohen spezifischen Widerstandes entsprechend Tabelle 3 kaum zur Verbundleitfähigkeit beitragen kann.

Mittels der Oberflächenwiderstands-MWNT-Volumengehalts-Korrelation in Abbildung 1A im Anhang ist bei den Ferrit-haltigen TPE- und PPS- MWNT-Einstellungen gegenüber den binären Kompositen aber häufig eine Zunahme des Oberflächenwiderstandes und somit eine Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit zu beobachten.

Demnach nimmt die Konzentration der MWNT beim Spritzguss an der Polymeroberfläche der allgemein sehr hochviskosen TPE- und PPS-MWNT-Ferrit- Hybridschmelzen durch die Ausbildung einer etwas niedriger gefüllten und leicht fließenden Oberflächenschicht (Spritzhaut) geringfügig ab. (Die Rheologie der MWNT-haltigen Komposite und der Einfluss der Füllstoffe auf das Fließverhalten der Hybride wird im Kapitel 5.1.4 näher behandelt.)

Beim ABSmo-5NT-55Ferrit mit der modifizierten Matrix in Abb. 1A ist gegenüber einer vergleichbaren ABSmo-MWNT-Zusammensetzung keine Abnahme der Oberflächenleitfähigkeit zu verzeichnen. Entsprechend Kapitel 5.1.4 kann die Viskosität im ABS-MWNT –Ferrit-System durch eine Ethylenacrylat-Copolymer-Modifizierung abgesenkt werden.

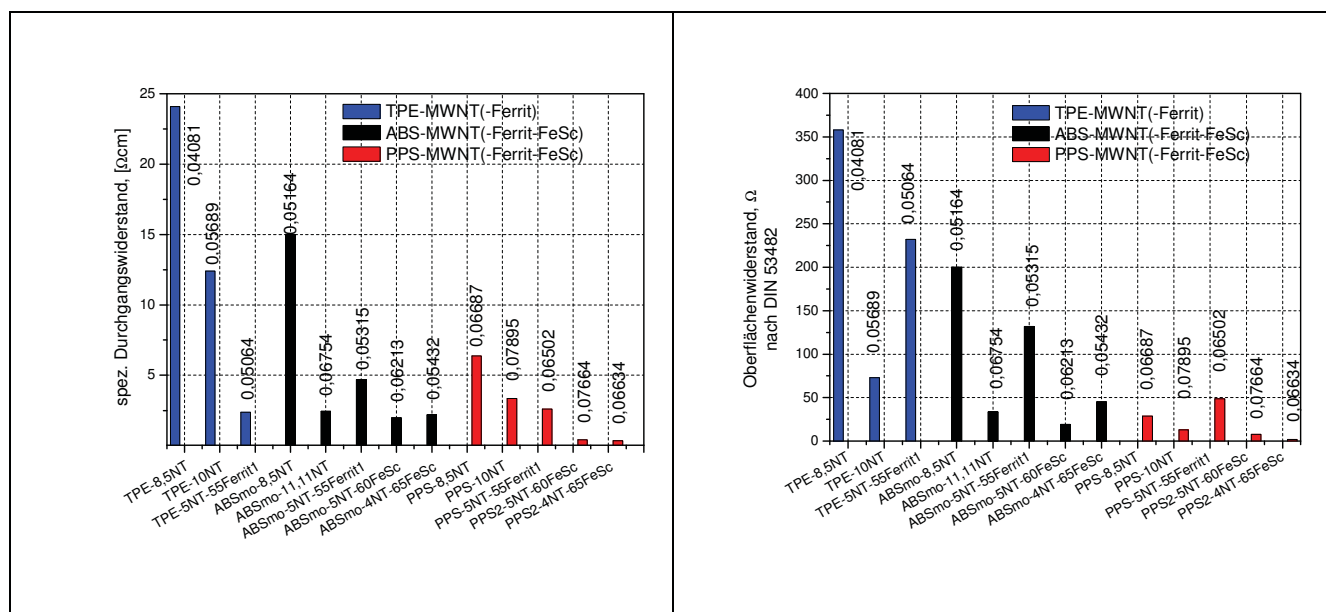


Abbildung 7:

Vergleich der Durchgangswiderstände und der Oberflächenwiderstände ausgewählter binärer Komposite und MWNT-haltiger Hybride. Angegeben wurden die Volumenfüllgrade der MWNT-Komponente.

Beim Spritzguss von MWNT-haltigen Kompositen wird aber auch eine stärkere Ausrichtung der Fibrillen parallel zur Oberfläche und dabei ebenfalls eine stärkere Vereinzelung der Nanoteilchen in den Matrices diskutiert [23], was dann auch mit einem Anstieg des elektrischen Oberflächenwiderstandes der Komposite verbunden ist. Wegen des hohen Volumenanteils der kugelförmigen Mikroteilchen des Ferrits zwischen 20 bis 26 Vol% gegenüber nur 5 bis 6,5 Vol% der MWNT wäre eine solche anisotrope Orientierung der Kohlenstoff-Nanoröhren-Fibrillen an der Oberfläche aber erheblich gestört.

Nach der Substitution eines Teils der Stahlfasern durch die MWNT-Komponente nehmen die spezifischen Durchgangswiderstände der TPE- und ABS-MWNT-SF-Hybride gegenüber den rein stahlfasergefüllten Einstellungen in Tabelle 1A im Anhang merklich zu, obwohl das Gesamtvolumen der leitfähigen Komponenten (SF+ MWNT) in den Verbunden ansteigt.

Demnach wird die elektrische Leitfähigkeit der Polymer-MWNT-Stahlfaser-Hybride (ausgenommen ist der Verbund PPS2-5NT-10SF, der eine stark gescherte Stahlfaserkomponente enthält) in stärkerem Maße durch die eingearbeitete Stahlfaser- als durch die MWNT-Komponente bestimmt.

Zu einer möglichen Erhöhung der Oberflächenleitfähigkeit der untersuchten Polymer-MWNT-SF-Hybride in Tabelle 1A im Anhang können zurzeit keine verallgemeinerten Aussagen abgeleitet werden. An PBT-MWNT-SF-Hybriden mit und ohne Schlagzähmodifizierung wurde in den Untersuchungen des TITK [4] gegenüber entsprechenden PBT-SF-Einstellungen aber ein Anstieg des Oberflächenwiderstandes nachgewiesen.

Die eingearbeitete weichmagnetische Fe-Legierung FeSc ist elektrisch leitfähig und trägt beim Überschreiten der Perkulationsgrenze des MWNT-Füllstoffes ebenfalls zur elektrischen Leitfähigkeit der Hybride bei.

Die Durchgangs- und die Oberflächenwiderstände sämtlicher untersuchter Polymereinstellungen mit einer MWNT/FeSc-Füllstoffmischung in Abb. 7 liegen daher gegenüber den binären Nanokompositen bei vergleichbaren MWNT-Volumenanteilen deutlich niedriger.

Es kann resümiert werden, dass die binär zusammengesetzten ABS- und PPS-MWNT-Einstellungen bei den einschichtigen Spritzgusskörpern bereits unterhalb 10 Ma% Füllgrad der MWNT den elektrischen Widerstandsbereich $R_D < 10 \Omega \text{cm}$ für eine wirksame Schirmdämpfung erreicht haben. Bei den TPE-MWNT-Einstellungen konnte erst ab 12,5 Ma% der Kohlenstoff-Nanoröhren der erforderliche Bereich des Durchgangswiderstandes für die schirmdämpfenden Polymermaterialien eingestellt werden.

Nahezu alle untersuchte weichmagnetisch gefüllte Polymer-MWNT-Hybride weisen aber spezifische Durchgangswiderstände unterhalb $10 \Omega \text{cm}$ auf.

Beim Einsatz eines Ferrits oder der Eisenlegierung FeSc konnte der spezifische Durchgangswiderstand der Hybride noch weiter abgesenkt werden, so dass durch einen gleichzeitigen Anstieg der magnetischen Permeabilität und der elektrischen Leitfähigkeit der Systeme auch die Schirmdämpfung der Gehäusematerialien verbessert wird [21].

5.1.2 Schirmdämpfungsuntersuchungen

Zur Bewertung des erreichten Schirmdämpfungslevels der einschichtigen Polymer-MWNT-Komposite und -Hybride wurden die Schirmdämpfungswerte aus den Messungen in der ALTRAN-Messkammer mit der elektrischen Leitfähigkeit L der Versuchseinstellungen in einem SE-L-Diagramm dargestellt.

Die dabei graphisch gewonnenen Zusammenhänge werden anhand der Abbildungen 8 a und b diskutiert.

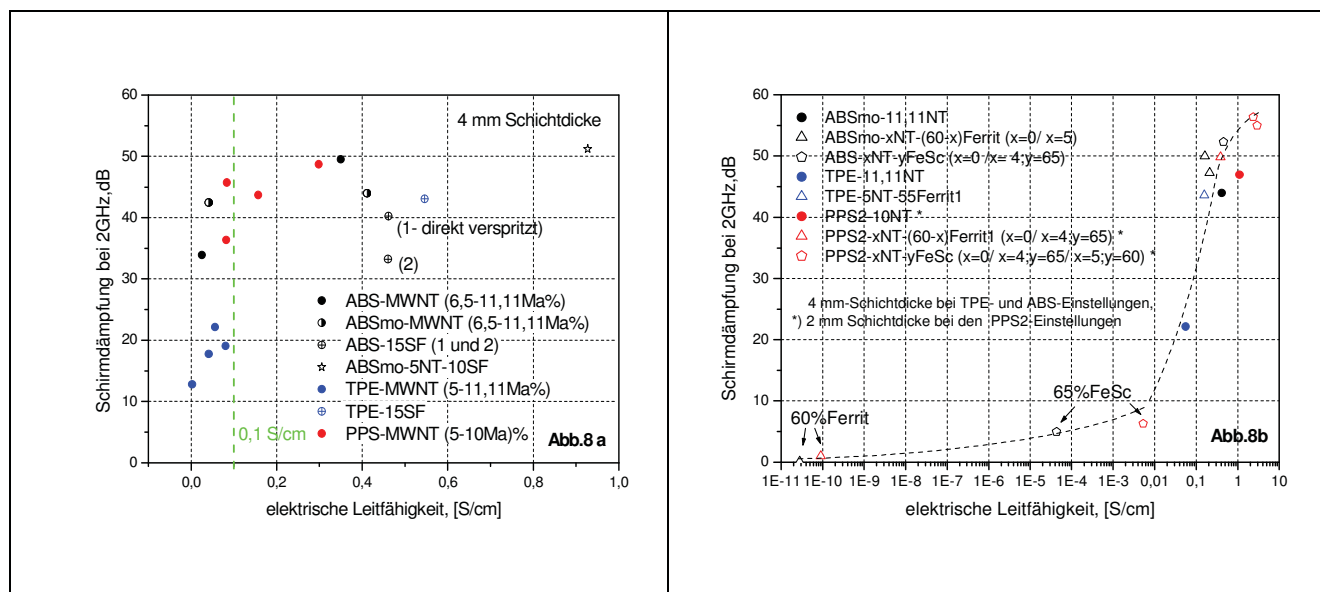


Abb. 8a-b :

Korrelation der Schirmdämpfung bei 2 GHz mit der elektrischen Volumenleitfähigkeit, 8 a) für binär zusammengesetzte Polymer-MWNT- und stahlfasergefüllte Komposite und 8 b) für binäre MWNT-gefüllte Komposite und weichmagnetische Polymer-MWNT-Hybride.

Noch vor dem Erreichen der elektrischen Grenzvolumenleitfähigkeit für schirmdämpfende Polymersysteme von 0,1 S/cm steigen die Schirmdämpfungswerte der binär zusammengesetzten Polymer-MWNT-Komposite bei 2 GHz stark an, wobei ein mittleres Schirmdämpfungsniveau von 20 bis 40 dB und auch noch höhere SE-Werte nahe 50 dB erreichbar sind.

Es zeigt sich in Abb. 8a je nach der eingesetzten Matrix folgende Abstufung der Schirmdämpfung SE bei 2 GHz, die mit der elektrischen Wechselstromleitfähigkeit im Hochfrequenzbereich entsprechend Gl. 2 direkt und mit der gemessenen Gleichstromleitfähigkeit korrelativ verknüpft ist:

$$SE_{\text{PPS-MWNT}} \approx SE_{\text{ABS(mo)-MWNT}} > SE_{\text{TPE-MWNT}}.$$

Die Schlagzähmodifizierung mit mehr als 20 Ma% eines Ethylenacrylat-Copolymers im Falle der Einstellung ABSmo-11,11NT erhöht zwar die elektrische Leitfähigkeit des Komposites gegenüber ABS-11,11NT, wobei dessen Schirmdämpfung aber abnimmt. In dem bereits erwähnten Forschungsvorhaben des TITK [4] konnte die höhere Leitfähigkeit bei PBT-MWNT-Einstellungen nach der Modifizierung mit bis zu 15 Ma% des Ethylenacrylat-Copolymers auch nicht zur Steigerung der Schirmdämpfung der Komposite genutzt werden. Offenbar wird das leitfähige Netzwerk der Nanofibrillen durch die kautschukartige Mikrophä-

se des Ethylenacrylat-Copolymers stark aufgeweitet, die selbst keine MWNT enthält, weshalb die Mikrowellendurchlässigkeit des Komposites dann wieder ansteigt.

Aufgrund der niedrigeren Leitfähigkeit der TPE-MWNT-Komposite gegenüber der stahlfasergefüllten Einstellung TPE-15SF liegen auch deren SE-Werte bei 2 GHz deutlich niedriger. Die ABS-Nanokomposite mit 6,5 bis 11,1 Ma% MWNT in Abb. 8a erreichen aber gegenüber den untersuchten stahlfaserhaltigen ABS-Einstellungen mit 15 Ma% Füllgrad trotz der geringeren Leitfähigkeit z. T. höhere Schirmdämpfungswerte.

Nach der Substitution von 5 Ma% Stahlfasern durch die MWNT-Komponente kann die Schirmdämpfung im Vergleich zu den ABS-15SF-Einstellungen deutlich verbessert werden. Eine relativ hohe Schirmdämpfung zeigen auch die PPS-MWNT-Einstellungen mit 5 bis 10 Ma% Kohlenstoff-Nanoröhren in Abb. 8a, die vergleichbare elektrische Leitfähigkeiten wie die ABS-MWNT-Komposite aufweisen.

Bei den binären Polymer-MWNT-Materialien wird die Schirmwirkung im Hochfrequenzbereich (oberhalb 1GHz) außer von der elektrischen Leitfähigkeit der Materialien auch entscheidend vom hohen Mikrowellenabsorptionsvermögen der Kohlenstoff-Nanoröhren-Komponente beeinflusst.

Das besonders hohe Absorptionsvermögen der Kohlenstoff-Nanoröhren konnte Langer [24] bei einer Frequenz von 2,45 GHz sowohl in Paraffinöl-Teilchendispersionen als auch bei MWNT-haltigen Epoxidverbunden mittels kalorimetrischer Messungen des Extinktionskoeffizienten in einem Mikrowellenofen nachweisen.

Der sprunghafte Anstieg der Schirmdämpfung bei den weichmagnetisch gefüllten Polymer-MWNT-Hybriden kann aber auch nicht allein durch die höhere elektrische Leitfähigkeit der Kunststoffverbunde begründet werden.

Durch die Einarbeitung eines MnZn-Ferrits oder des Eisenfüllstoffs in die Polymer-MWNT-Einstellungen steigt die magnetische Permeabilität der Hybride merklich an, wobei sich dann auch der Absorptionsanteil der Schirmdämpfung erhöht. Hierfür sind spezielle magnetische Verlustmechanismen im HF-Bereich verantwortlich, die z. B. Han und Deng [25] an Wachs – MWNT-NiCoZn-Ferrit-Kompositen zwischen 500 MHz und 12 GHz nachweisen konnten.

Der Einfluss der magnetischen Permeabilität, insbesondere des μ' -Wertes und der elektrischen Leitfähigkeit, auf das Schirmdämpfungsverhalten ausgewählter Polymerkomposite wird anhand von Tabelle 2 A im Anhang sichtbar gemacht. Der Realteil μ' entspricht bei niedriger Frequenz dem relativen μ -Wert des weichmagnetisch gefüllten Komposites. μ'' kann infolge von Dämpfungsverlusten stark ansteigen. Die Resonanzstellen der μ'' -Funktion korrelieren dann im Radio- und Mikrowellenbereich mit Maxima des Absorptionsvermögens [26].

Es muss angemerkt werden, dass ein unmittelbarer Zugang zum Reflexions- und Absorptionsanteil der Schirmdämpfung mittels Gl. 2 und 3 in Kapitel 4, die Kenntnis der frequenzabhängigen Größen der elektrischen Wechselstromleitfähigkeit oder der Permittivität ϵ und der magnetischen Permeabilität μ voraussetzt. In den Studien von Chen et al. [25] wurden hierfür die komplexe Größen von ϵ^* und durch Gui und Wang [26] auch μ^* der schirmdämpfenden bzw. der radarabsorbierenden Komposite im Hochfrequenzbereich untersucht.

Die schirmdämpfende Wirkung eines elektrisch perkolierten Systems hängt entsprechend Tabelle 2 A sehr stark von der erreichten elektrischen Gleichstromfähigkeit des Polymerverbundes ab. Durch den alleinigen Einsatz einer weichmagnetischen Komponente in einem Polymerkomposit kann nur bei sehr hohen Füllgraden und somit erst bei einer merklich angestiegenen Permeabilität des Verbundes auch eine Verbesserung der Schirmdämpfung erzielt werden.

Eine 5 mm dicke PA12-Kompositplatte mit 92 Ma% MnZn-Ferrit und einer magnetischen Permeabilität von 10 wies bei Schirmdämpfungsmessungen in der ALTRAN-Messkammer zwischen 1 bis 10 GHz lediglich SE-Werte von 20 bis 40 dB auf [27].

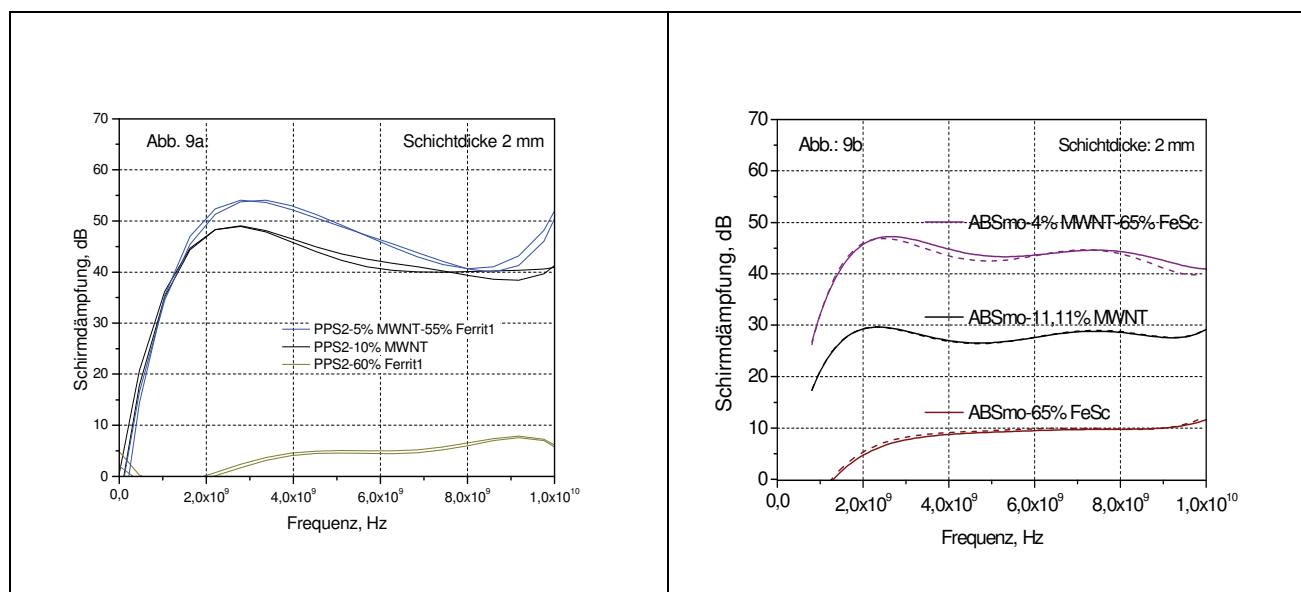
Durch den Einsatz von 60 Ma% des MnZn-Ferrits und 65 Ma% der Eisenlegierung entsprechend Tabelle 2A im Anhang ist daher nur ein sehr geringer Anstieg der Schirmdämpfung zu beobachten, obwohl die magnetische Permeabilität bereits merklich zu genommen hat.

Die magnetische Permeabilität des Komposites mit 12,5 Ma% MWNT kann wegen des geringen Gehalts der enthaltenen ferromagnetischen Verbindungen (aus dem Kobalt- bzw. dem Fe-haltigen Katalysatorsystem entsprechend Tabelle 3) auch nur geringfügig über einen Wert von 1 angehoben werden.

Durch die Anwesenheit einer Stahlfaserkomponente nimmt die magnetische Permeabilität eines Polymerverbundes aber auch merklich zu. Ursache für die zum Teil sehr hohe Schirmdämpfung der stahlfasergefüllten Polymerkomposite ist außer der hohen elektrischen Leitfähigkeit (bei Füllgraden oberhalb 2 Vol % > 1 S/cm) auch der Anstieg von μ der Systeme [21].

In den elektrisch leitfähigen und perkolierten Polymer-MWNT-Systemen kann durch Füllstoffkombinationen der weichmagnetischen Additive mit den elektrisch leitfähigen Komponenten insbesondere durch einen höheren absorbierenden Anteil von SE entsprechend Gleichung 2 und 3 die Eindringtiefe der elektromagnetischen Welle noch verringert und damit die Schirmdämpfung zusätzlich angehoben werden.

Durch den Anstieg der Permeabilität eines elektrisch leitfähig und weichmagnetisch gefüllten Polymerhybrides mit 5 Ma% MWNT und 55 Ma% Ferrit in Tabelle 2A wird die Schirmdämpfung eines Komposites mit 12,5 Ma% Kohlenstoff-Nanoröhren deutlich übertroffen.



Abbildungen 9a-b: Schirmdämpfungskurven von Polymer-MWNT-Kompositen und weichmagnetisch gefüllten Polymer-Verbunden

Der Anstieg der Schirmdämpfung der MWNT-haltigen Hybride gegenüber den binären MWNT-Einstellungen und den weichmagnetischen Kompositen, wird in den Abbildungen 9 a und 9 b auch am Beispiel von Ferrit- und FeSc-gefüllten Polymer-MWNT-Verbunden von 2 mm Schichtdicke dokumentiert. Im Falle des PPS2-Hybrides wurde die Schirmdämpfung in einem großen Frequenzbereich von 1,5 bis 8 GHz gegenüber PPS2-10 MWNT verbessert, während beim Vergleich des ABS-MWNT-FeSc Hybrides mit der Einstellung ABSmo-11,11 SE dann sogar in der gesamten untersuchten Frequenzregion angestiegen ist.

Der PPS2-10MWNT-Verbund entfaltet insgesamt eine höhere Schirmwirkung als der Komposit ABSmo-11,11MWNT, so dass sich die Anwesenheit einer weichmagnetischen Komponente im ABS-MWNT-Hybrid (aufgrund der begrenzten Messdynamik der ALTRAN- Messzelle von etwa 70 dB) scheinbar stärker auf den Anstieg der Schirmdämpfung im ABS-System auswirkt.

Dieser Effekt ist auch bei den schwächer schirmdämpfenden binären TPE-MWNT-Einstellungen nach dem Einsatz von 55 und 60 Ma% des MnZn-Ferrits in Abb. 2A im Anhang festzustellen. Die Schirmdämpfung der TPE-MWNT-Ferrit-Hybride nimmt im Frequenzbereich zwischen 1 bis 10 GHz um 20 bis 30 dB zu.

Durch eine Erhöhung der Ferritkonzentration kann die Schirmdämpfung im TPE-MWNT-Ferrit-System zwischen 1,5 bis 7 GHz dann weiter angehoben werden.

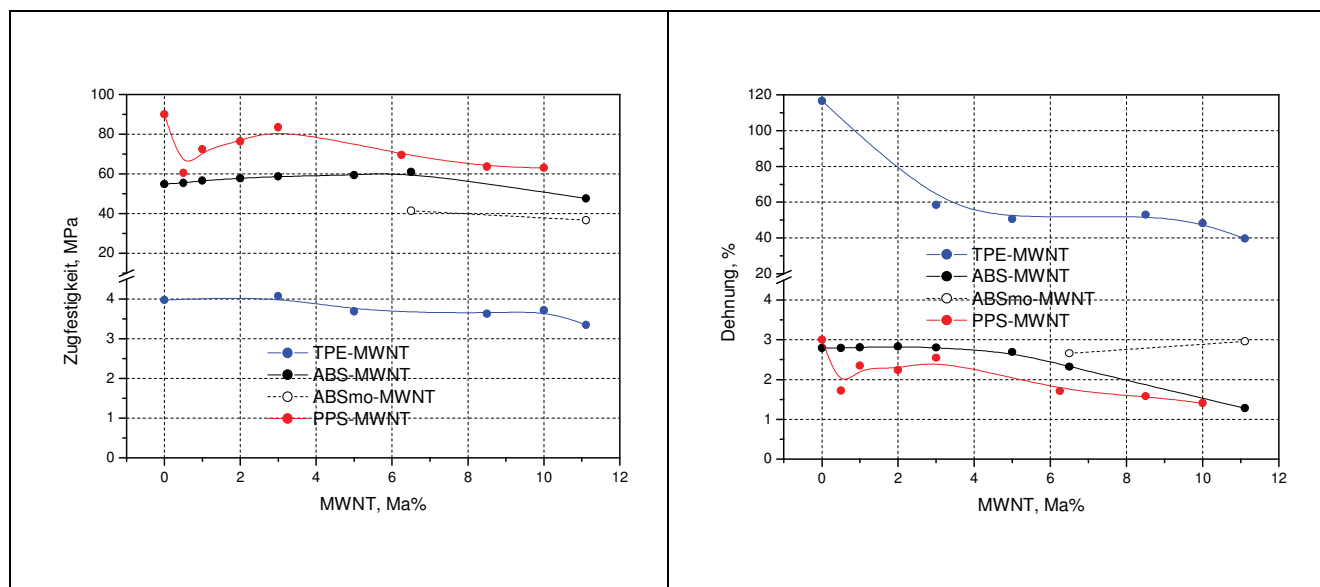
Aus den vorliegenden Untersuchungen kann geschlussfolgert werden, dass die weichmagnetisch gefüllten Polymer-MWNT- und die stahlfaserhaltige Polymer-MWNT-Hybride höhere Schirmdämpfungswerte als binär zusammengesetzte Polymer-MWNT-Komposite erreichen.

Bei den untersuchten binären Polymer-MWNT-Kompositen wird zum Teil aber auch das Schirmdämpfungsniveau der rein stahlfasergefüllten Systeme übertroffen.

Die binären Polymer-MWNT-Einstellungen liegen im PPS-MWNT-System bei 5 Ma% und im ABS-MWNT ab 6,5 Ma % MWNT-Füllgrad als schirmdämpfende Komposite vor, während im TPE-MWNT-System bei etwa 11 Ma% MWNT nur eine moderate Schirmdämpfung erreichbar ist.

5.1.3 Mechanische Untersuchungen

Zur Beurteilung der Einsetzbarkeit der schirmdämpfenden Polymer-MWNT-Komposite und der Hybride in mehrschichtige Gehäusematerialien wurden nachfolgend die mechanischen Eigenschaften an einschichtigen Verbunden untersucht. Die Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften Zugfestigkeit, Dehnung und Charpy-Schlagzähigkeit vom MWNT-Gehalt werden anhand der Abbildungen 10 a, 10 b und 11 diskutiert.



Abbildungen 10a-b : Zugfestigkeit und Dehnung von binär zusammengesetzten TPE-ABS-, PPS-MWNT-Einstellungen

Aufgrund der besonderen Molekularstruktur der thermoplastischen Elastomere, bei der elastische Polymerbereiche mit einem thermoplastischen System verbunden sind, zeichnet sich die Polymermatrix dieser Werkstoffe [28] durch eine hohe Materialdehnung aber auch durch eine vergleichsweise geringe mechanische Festigkeit gegenüber ABS oder PPS aus, was auch beim TPE-S 70A 1791LD 2K von Badaflex in den Abbildungen 10a und 10b sichtbar wird. Tendenziell ist bei den binären TPE-MWNT- und PPS-MWNT-Kompositen mit steigenden MWNT-Gehalten eine Verringerung der Materialfestigkeiten und der Dehnungen zu beobachten.

Für die Dehnung (bei Zugfestigkeit) der Polymer-MWNT-Komposite resultiert folgende Abstufung: TPE-MWNT >> ABS-MWNT > PPS-MWNT

Im Falle der ABS-Einstellungen durchläuft die Zugfestigkeits-MWNT-Kurve bis 6,5 Ma% MWNT ein Maximum. Ein ähnlicher Verstärkungseffekt wurde auch bei anderen verspritzten Polymer-MWNT-Kompositen beobachtet. In PC-MWNT steigt die Zugfestigkeit bis 5 Ma% MWNT-Gehalt an [29], während im PBT-MWNT-System zwischen 1 bis 5 Ma% Füllgrad ein sehr breites Maximum der Festigkeit sichtbar ist [4]. Das Festigkeitsmaximum bei etwa 3 Ma% MWNT in PPS-MWNT liegt aber noch unterhalb der Ausgangsfestigkeit der reinen Matrix, weshalb hier keine echte Materialverstärkung vorliegt.

Entsprechend der Charpy-Schlagzähigkeits-MWNT-Konzentrations-Kurven in Abbildung 11 nimmt die Versprödung der Polymer-MWNT-Komposite bei steigenden Füllstoffgehalten beträchtlich zu. Das Arbeitsaufnahmevermögen der Komposite unter Schlagbeanspruchung bei ABS-MWNT und PPS-MWNT wird bei Füllgraden zwischen 0,5 bis 5 Ma% der MWNT zunächst stark reduziert.

Zwischen 5 bis 10 Ma% bzw. bis 11 Ma% der MWNT nimmt die Materialzähigkeit der Systeme noch weiter ab.

Binäre Einstellungen, wie PPS-5NT und ABS-6,5MWNT (oder auch ABSmo-6,5NT), die ein mittleres Niveau der Schirmdämpfung erreicht haben, liegen demnach noch in einem optimalen Bereich der Festigkeit.

In Abbildung 11 wird aber auch die zunehmende Versprödung der MWNT-gefüllten Systeme im ABS- und PPS-System am Verlauf der Charpy-Schlagzähigkeits-MWNT-Kurven oberhalb 3 Ma% MWNT sichtbar.

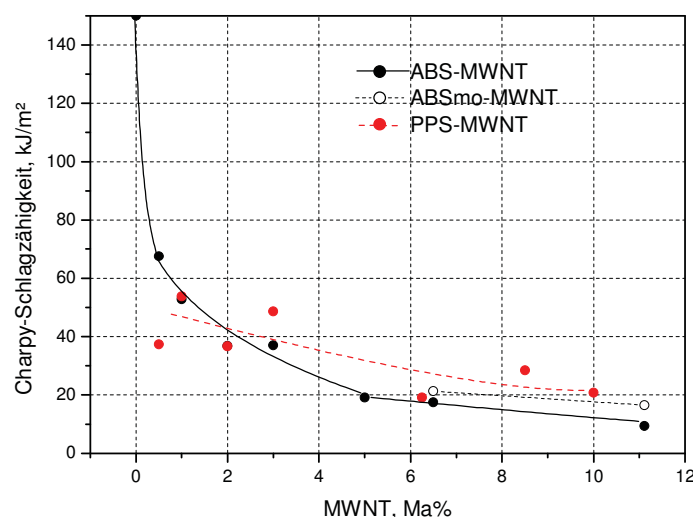


Abbildung 11 : Charpy-Schlagzähigkeit von binären ABS- und PPS-MWNT- Einstellungen

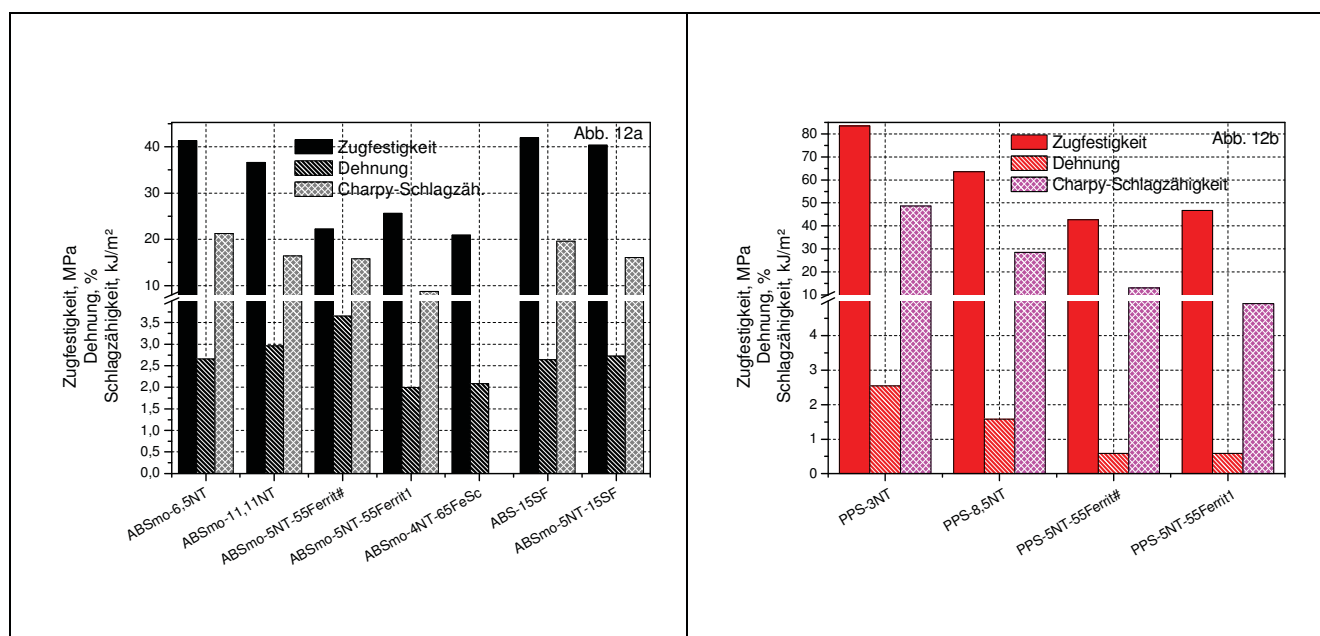


Abbildung 12 a-b: Zugfestigkeit, Dehnung und Charpy-Schlagzähigkeit von ABS- und PPS-MWNT-Hybriden

Durch den Einsatz des Schlagzähmodifikators in ABS-MWNT können Schlagzähigkeit und Dehnung der ABSmo-MWNT-Komposite noch verbessert werden.

Trotz der verminderten Zugfestigkeit gegenüber ABS-MWNT weisen die schlagzähmodifizierten ABS-Komposite in Abbildung 10a aber noch ein relativ hohes Niveau der Materialfestigkeit auf.

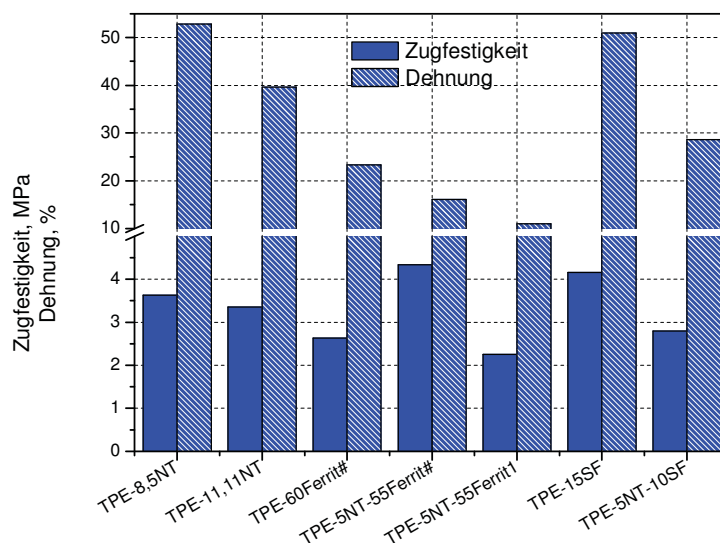


Abbildung 13 : Zugfestigkeit und Dehnung von TPE-MWNT-Hybriden

Nach der Einarbeitung eines Ferrits oder der Eisenlegierung in die Polymer-MWNT-Einstellungen nehmen die mechanischen Eigenschaften Festigkeit, Dehnung und/oder Materialzähigkeit der Hybride gegenüber den binär zusammengesetzten Kompositen in Abbildung 12 und 13 noch weiter ab.

Beim Einsatz unterschiedlich feiner MnZn-Ferrite in ABS-MWNT, PPS-MWNT und TPE-MWNT resultieren für das feinere Manifer 196 (Ferrit#) erwartungsgemäß höhere Dehnungen und Charpy-Schlagzähigkeiten. Überraschend und bisher ungeklärt ist der Anstieg der Zugfestigkeiten nach der Einarbeitung der größeren Teilchen des SUMIDA-Ferrits Fi340 in ABS-MWNT und PPS-MWNT.

Bei Polymerhybriden mit einer Additivmischung aus MWNT/Stahlfaser ist im Vergleich zu stahlfasergefüllten Polymerkompositen ohne MWNT stets eine Abnahme der Festigkeit und Schlagzähigkeit oder der Materialdehnung zu beobachten. Die Polymer-MWNT-Stahlfaser-Hybride erreichen aber insgesamt höhere Zugfestigkeiten als die ferritgefüllten Hybride.

Entsprechend der vorliegenden Untersuchungen konnte bei den schirmdämpfenden PPS- und den unbehandelten sowie den schlagzähmodifizierten ABS-Einstellungen mit ca. 6 Ma% MWNT und den stahlfasergefüllten Polymer-MWNT-Hybriden mit 5 Ma% MWNT noch eine hinreichend hohe mechanische Festigkeit, Dehnung oder Schlagzähigkeit nachgewiesen werden.

Die Applikation der Nanomaterialien für spritzgegossene Gehäusematerialien ist aber im Falle einer zu starken Versprödung und auch Festigkeitsabnahme bei den höher gefüllten, binären Polymer-MWNT-Kompositen und -Hybriden stark erschwert.

In mehrschichtige Verbundstrukturen eines Gehäuses können jedoch schirmdämpfende Polymer-MWNT-Komposite- oder Hybridschichten mit mechanisch stabileren Schichten kombiniert werden, die dann entweder weniger MWNT, kein Additiv oder nur eine weichmagnetische Komponente enthalten, wobei das mechanische Eigenschaftsniveau des gesamten Gehäuses verbessert wird.

5.1.4 Rheologische Untersuchungen

Von der Fließfähigkeit der binären Polymer-MWNT-Komposite und -Hybride hängen die Befüllbarkeit der Werkzeugkavitäten beim Spritzguss und auch die Ausbildung der Schichten in den gespritzten Zweikomponenten- oder Sandwichverbunden entscheidend ab.

Nachfolgend werden am Rotationsviskosimeter Dynamic Analyzer RDA II aufgenommene Fließkurven der Polymernanokomposite und -Hybride bewertet.

Die komplexen Viskositätskurven der binär zusammengesetzten TPE-, ABS- und PPS-MWNT-Komposite und der Polymerhybride sind in den Abbildungen 14, 15, 16 und 17 dargestellt.

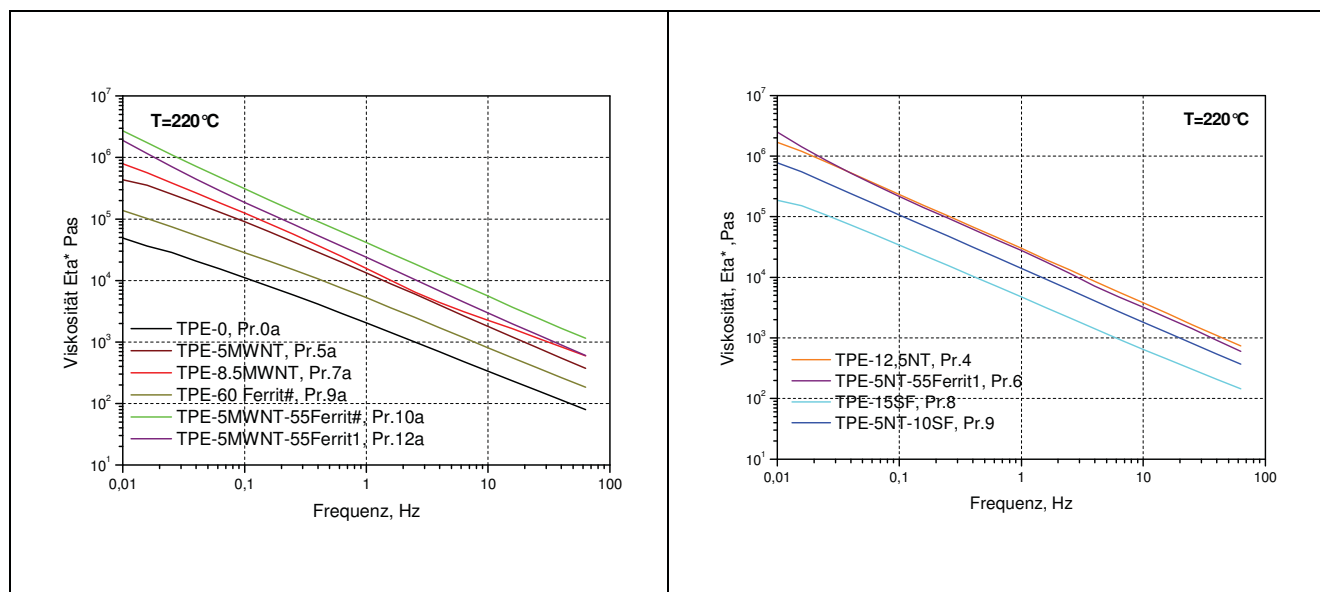


Abbildung 14: Vergleich der komplexen Viskositäten der TPE-MWNT-Komposite und TPE-Hybride gemessen bei 220°C

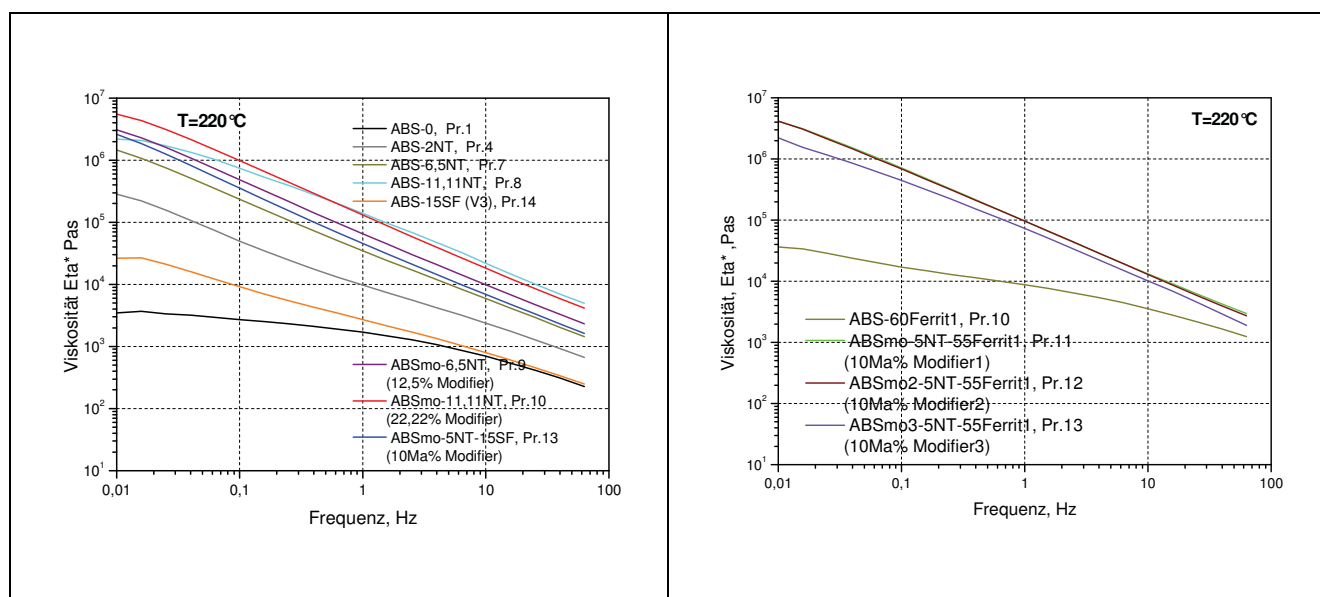


Abbildung 15: Komplexe Viskositäten der ABS-MWNT-Komposite und ABS-Hybride, gemessen bei 220°C

Bei den Viskositätsmessungen mittels Platten- oder Kapillarviskosimeter [30] an ungefüllten thermoplastischen Schmelzen der S-B-S Block-Copolymere ist im Gegensatz zu teilkristallinen oder amorphen thermoplastischen Polymeren im Bereich niedriger Scherraten $< 0,1$ Hz häufig kein Newtonsches Fließverhalten mehr zu beobachten.

In der Fließkurve des TPE-0 in Abb. 14, die mittels Rotationsviskosimeter am ungefüllten Badaflex TPE –S 70A 1791LD 2K aufgenommen wurde, ist bis zur niedrigsten Messfrequenz bei 0,01 Hz auch ein frequenzabhängiger Verlauf der Viskosität η erkennbar.

Dagegen münden die Fließkurven $\eta = f(\dot{\gamma})$ der MWNT-freien Einstellungen ABS-0, ABS-60Ferrit1, ABS-15SF in Abb. 15 und PPS4-15SF in Abb. 17 und ggf. auch noch beim binären PPS-0,5NT-Komposit bei einem Füllgrad von 0,5Ma% MWNT in Abb. 16 bei niedriger Scherrate $\dot{\gamma}$ in einen Bereich ein, für den η nahezu konstant ist.

Mit wachsender Konzentration der Kohlenstoff-Nanoröhren der binär zusammengesetzten TPE-, ABS- und PPS-Komposite nimmt die komplexe Viskosität der Nanokomposite in den Abb. 14, 15 und 16 enorm zu, wobei die Viskositätskurven mit steigender Frequenz der Scherung in der doppeltlogarithmischen Darstellung größtenteils linear abnehmen.

Die Rheologie von Polycarbonat-MWNT-Kompositen wurde bereits durch Pötschke, Fornes und Paul [31] von 0,5 bis 15 Ma% Füllgrad der Carbon-Nanotubes untersucht.

Die genannten Autoren konnten im Bereich niedriger Scherfrequenzen bei Füllstoffgehalten oberhalb 2 Ma% MWNT ein nichtnewtonsches Fließverhalten der Schmelzen nachweisen.

Das Verschwinden der Newtonschen Plateaus in den Fließkurven und die Zunahme der Frequenzabhängigkeit der Schmelzeviskosität bei niedriger Scherrate korreliert mit Strukturänderungen und insbesondere der Ausbildung des leitfähigen Netzwerkes in den Nanokompositen.

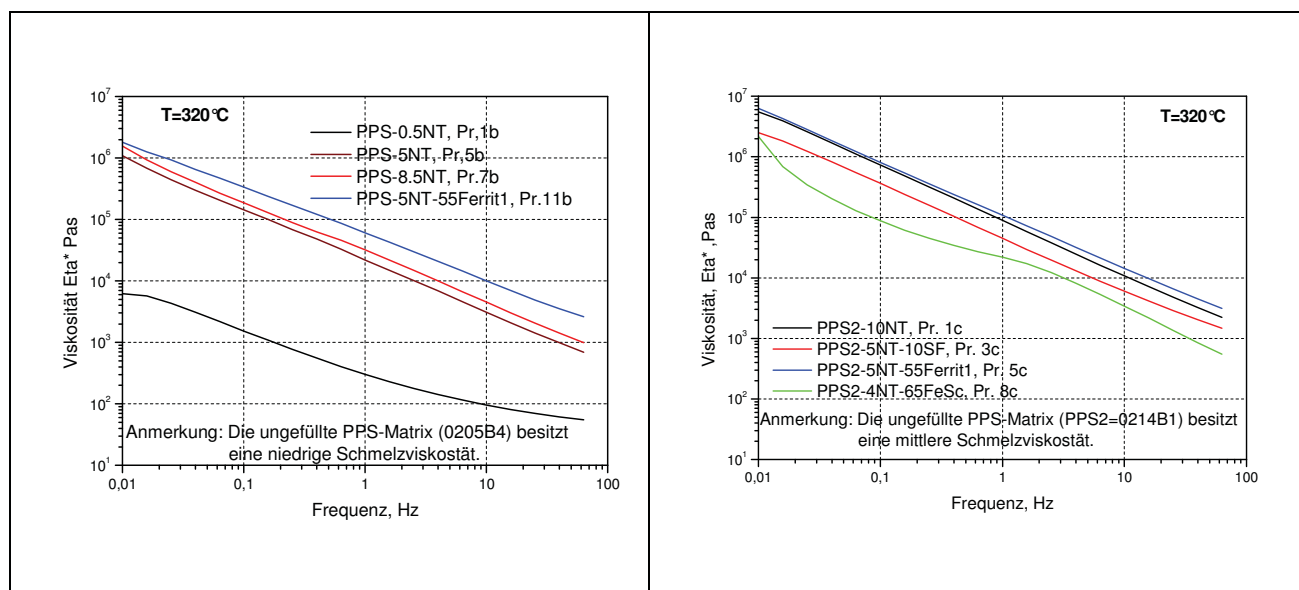


Abbildung 16: Vergleich der komplexen Viskositäten der PPS-MWNT-Komposite und der PPS-Hybride beim Einsatz unterschiedlich fließender PPS-Matrizes, gemessen bei 320°C

Nobile et al. [32] konnten anhand des veränderten viskoelastischen Fließverhaltens von HDPE-MWNT auf die rheologische Perkolationsgrenze des CNT-Netzwerkes schließen, die im Polyolefinkomposit etwa zwischen 1 bis 2,5 Ma% Füllgrad der Nanoteilchen liegt.

Entsprechend kann für die rheologische Perkolationsgrenze der binären ABS-MWNT-Komposite in Abb. 15 auf einen Füllgrad von weniger als 2 Ma% und für PPS-MWNT in Abb. 16 auf ein MWNT-Gehalt von etwas mehr als 0,5 Ma% geschlossen werden.

Der Verlauf der rheologische Perkolation ist auch weitgehend mit der starken Verringerung der elektrischen Durchgangswiderstände in den elektrischen Perkulationskurven von ABS-MWNT und von PPS-MWNT in den Abb. 3 und 5 von Kapitel 5.1.1 identisch.

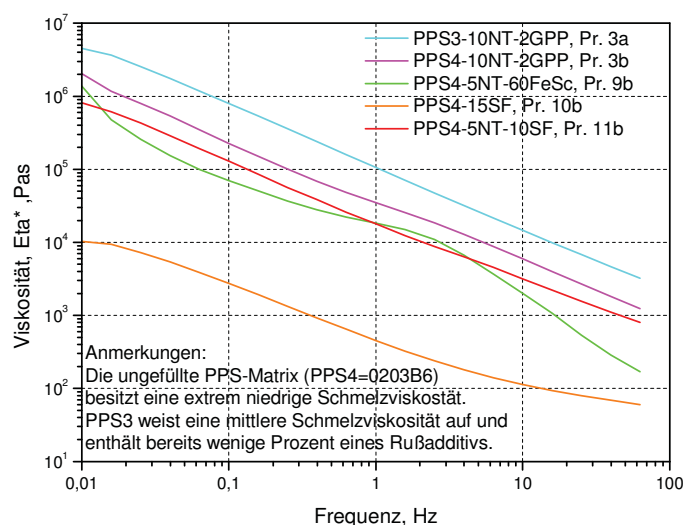


Abbildung 17: Komplexe Viskositäten spezieller PPS-MWNT-Komposite und PPS- Hybride mit den Matrices PPS3 und PPS4, gemessen bei 320°C

Beim Zusatz eines Ferritfüllstoffs in das TPE-MWNT- und auch PPS-MWNT-System nimmt die Fließfähigkeit der gewonnenen Polymerhybride spürbar ab. Dieses wird in den Abbildungen 3A und 4A im Anhang beim Auftragen der bei 1 Hz gemessenen Viskositätswerte gegen den Volumenanteil der MWNT-Komponente sichtbar.

Die Viskositäten dieser Hybride steigen sowohl mit dem Volumengehalt der MWNT-Komponente als auch durch die Anwesenheit des mikroskaligen Füllstoffes stark an.

Bei Verwendung des fein aufgemahlene Manifers 196 von Tridelta (=Ferrit #) nimmt die Viskosität des TPE-MWNT-Hybrides wesentlich stärker zu als beim MnZn-Ferrit Fi340 von SUMIDA (= Ferrit1), welches gröber ist und dessen Partikeln aber als nahezu perfekte Mikrokugeln vorliegen.

Nach dem Zusatz eines Schlagzähmodifikators auf Basis des Ethylenmethacrylat-Copolymers (mo) in ABS-MWNT, der entsprechend Tabelle 2 eine verhältnismässig geringe Fließfähigkeit aufweist, nehmen die Viskositäten der Komposite in Abb. 15 überwiegend zu.

ABSmo-11,11NT zeigt gegenüber ABS-11,11NT bei höheren Scherraten aber eine leichte Zunahme der Fließfähigkeit.

Durch den Einsatz des Ferrits in die ABS-MWNT-Einstellungen mit einer Ethylenmethacrylat-Copolymer- Modifizierung in Abb. 5A im Anhang wurde wegen des kleinen MFR-Wertes des Ethylenmethacrylat-Copolymers (mo) in Tabelle 2 auch ein Anstieg der Viskosität des ABS-MWNT-Ferrit-Hybrids gegenüber dem ABSmo-11,11NT erwartet. Vermutlich wirkt der Schlagzähmodifikator im ABS-MWNT-Ferrit-Dreistoffsystem aber als schwaches (inneres) Gleitmittel, weil die Viskosität der Schmelze nicht zunimmt. Ein ähnlicher Effekt ist auch bei der Ethylvinylacetat-Modifizierung (mo2) des ABS im ABSmo2-5NT-55Ferrit1 in Abb. 5A zu beobachten.

In Anwesenheit des leichtfließenden Ethylenmethacrylat-Schlagzähmodifikators (mo3) in ABS-MWNT-Ferrit kann die Schmelzviskosität gegenüber den MWNT- und ferritgefüllten ABSmo- und ABSmo2-Hybriden dann merklich abgesenkt werden.

Nicht auszuschließen ist aber auch die zusätzliche Zerkleinerung der MWNT-Komponente und eine Verringerung des Aspektverhältnisses der Nanofibrillen durch die Mahlwirkung des

mikroskaligen Füllstoffs während der Extrusions- und Spritzgussverarbeitung der Hybride, was auch die Absenkung der Schmelzviskosität erklären würde.

Nach der Einarbeitung von unregelmässig geformten Partikeln der FeSc-Eisenlegierung in PPS-MWNT wird trotz eines steigenden Gesamtfüllgrades der Hybride sowohl in der leichtfließenden als auch in der mittelmässig fließenden PPS-Matrix eine Abnahme der Viskosität gegenüber den binären PPS-MWNT-Einstellungen sichtbar.

Dieser Effekt ist in Abbildung 6A im Anhang für die komplexe Viskosität bei 1 Hz Scherrate der PPS-MWNT-Einstellungen dargestellt. Es wird hier eine Einkürzung der Nanofibrillen und Absenkung des Aspektverhältnisses der MWNT durch die stärkere Scherung der mikrometergroßen und unregelmässigen Fe-Teilchen in den Polymerschmelzen vermutet.

Eine Verringerung des Aspektverhältnisses der gescherten Carbon Nanotubes in den PPS-Kompositen sollte entsprechend der Ergebnisse an PC-CNT-Kompositen in [31] auch mit einer Abnahme der Schmelzeviskosität der Hybride einhergehen.

Stahlfaserhaltige Polymer-MWNT-Einstellungen weisen etwas niedrigere Viskositäten als vergleichbare Polymer-MWNT-Ferrit-Hybride in den Abbildungen 14, 15 und 16 auf.

Eine teilweise Substitution der Stahlfasern durch die MWNT-Komponente ist entsprechend Abb. 14 und 17 mit einem Anstieg der Viskosität der TPE- und PPS-Hybride gegenüber den binären Polymer-Stahlfaser-Kompositen verbunden.

Aus Abbildung 17 wird auch ersichtlich, dass die Viskositäten der Komposite entscheidend vom ursprünglichen Fließvermögen der eingesetzten Matrix abhängen.

Die mittelmässigfließende und rußhaltige PPS-Matrix PPS3 konnte bei 10 Ma% MWNT-Füllgrad nur noch in Anwesenheit des inneren Gleitmittels Genioplast Pellets verspritzt werden, das bereits im Extrusionsprozess eingearbeitet wurde.

Bei dem hoch gefüllten Nanokomposit PPS4-10NT wird mit der sehr leichtfließenden PPS-Matrix und dem Lubricant Genioplast Pellets eine vergleichsweise starke Absenkung der Viskosität erreicht.

Die vorliegenden Untersuchungen zeigen, dass die komplexen Viskositäten der elektrisch leitfähigen und schirmdämpfenden TPE-MWNT-, ABS-MWNT- und PPS-MWNT-Komposite sowie der entsprechenden Hybride mit dem Überschreiten der rheologischen Perkolationsgrenze der MWNT-Komponente enorm angestiegen sind.

Eine wirksamere Absenkung der Viskosität der Nanokomposite ist aber gerade beim Einsatz der Zweikomponenten- und insbesondere auch bei der Sandwichspritzgusstechnik geboten.

Die Schmelzviskositäten können bei den ABS-MWNT-Hybriden durch den Einsatz eines relativ leichtfließenden Ethylenmethacrylat-Schlagzähmodifikators (mo3) und im Falle der PPS-Nanokomposite durch die Verwendung der Polyphenylensulfide (PPS und PPS4) mit niedriger Ausgangsviskosität spürbar abgesenkt werden.

5.2 Untersuchungen an zweischichtigen Verbunden

5.2.1 Haftfestigkeiten von Hart/Weich- und Hart/Hart-Verbunden

Die Haftung zwischen den Schichten bestimmt sowohl die mechanische Stabilität der spritzgegossenen zweischichtigen Halbzeuge als auch der dreischichtigen Sandwichverbunde.

In Anlehnung an die Untersuchungen von Metten [33] wurden an gespritzten zweischichtigen Streifen der Hart/Weich- und Hart/Hart-Polymerverbunde im Zugversuch die maximale Haftkraft gemessen und anschließend die Haftfestigkeit σ_h als Quotient aus Trennkraft F und nomineller Grenzfläche A_N berechnet.

Nachfolgend werden die Haftfestigkeiten unterschiedlich gefüllter Schichten der Hart/Weich-Verbunde im Systems ABS/TPE anhand von Abb. 18 diskutiert.

Thermoplastische styrolbasierte Elastomere und ABS haften ohne eine spezielle chemische Modifizierung sowie ohne eine physikalisch mechanische Anpassung der Komponenten beim Spritzguss nur unzureichend aufeinander [33].

Entsprechend der Herstellerangaben in Tabelle 2 handelt es sich bei dem eingesetzten thermoplastischen Elastomer Badaflex TPE-S 70A 1791LD 2K der BADA AG um einen haftungsoptimierten SEBS-Typ, der für die Anbindung an ABS oder ABS/PC geeignet ist.

Im vorliegenden TPE-S/ABS-Verbundsystem wurde ohne Füllstoffzusatz und nach Optimierung der Massetemperatur der Komponenten beim Spritzguss eine maximale Haftfestigkeit von 2,5 MPa gemessen. In der Arbeit von Metten [33] erreicht die Haftfestigkeit eines 2K-Schichtverbundes aus einem Urethan-basierten TPE (bei Zusatz von Ma 3% eines Triallyliscyanurats für die Strahlenvernetzung) mit ABS einen σ_h -Wert von über 4 MPa.

Nach dem Zusatz von wenigen Ma% der Kohlenstoff-Nanoröhren zum TPE nimmt die Haftfestigkeit der Schichten im TPE-MWNT/ABS-Verbund zunächst ab. Mit zunehmender MWNT-Konzentration steigt die Haftfestigkeit im TPE-MWNT/ABS-System wieder an. Auch beim höchsten untersuchten Füllgrad von 12,5 Ma% MWNT in TPE kann das Festigkeitsniveau des ungefüllten TPE/ABS-Systems aber nicht mehr erreicht werden.

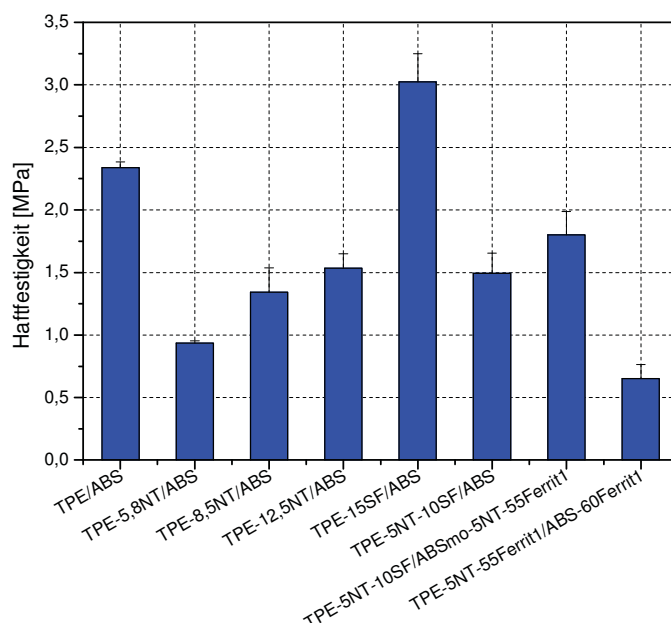


Abbildung 18: Haftfestigkeit von Hart/Weich-Verbunden auf Basis von ABS/TPE mit unterschiedlichen MWNT-Stahlfaser- und Ferrit-MWNT-Füllungen

Der Stahlfaserfüllstoff im TPE erhöht die Haftfestigkeit zum ABS, während sich durch die MWNT/SF-Additivmischung im TPE σ_h deutlich verringert. Demnach kann die TPE-Schicht durch mikroskopisch große Stahlfasern aber nicht durch die nanoskalige Komponente an der Grenzfläche zum ABS besser angebunden werden.

Der Zweischichtverbund TPE-5NT-10SF/ABSmo-5NT-55Ferrit1 erreicht eine höhere Haftfestigkeit als TPE-5NT-10SF/ABS. Weil σ_h im Verbund TPE-5NT-55Ferrit1/ABS-60Ferrit1 aber stark abnimmt, kann die Steigerung der Haftfestigkeit im TPE-5NT-10SF/ABSmo-5NT-55Ferrit1 nicht durch die Anwesenheit der mikroskaligen Ferritphase begründet werden. Vermutlich erhöht der eingesetzte Ethylenacrylat-Schlagzähmodifikator im ABSmo-5NT-55Ferrit1 auch die Haftung zum TPE-5NT-10SF.

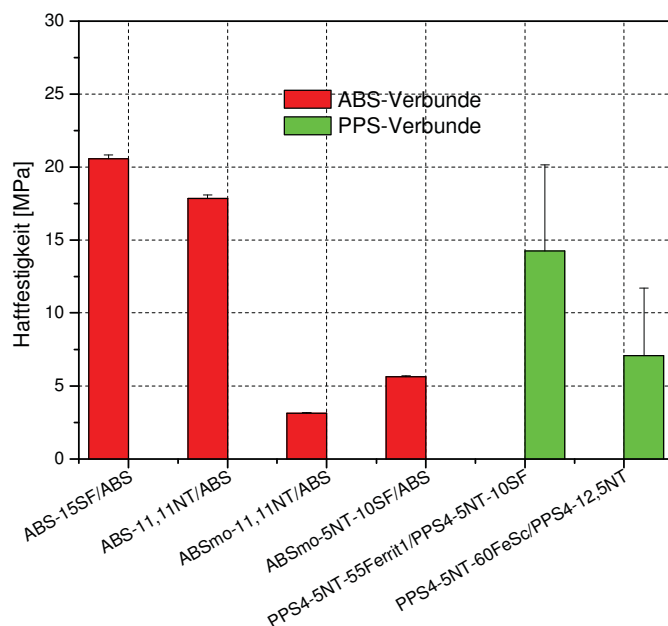


Abbildung 19: Haftfestigkeit von Hart/Hart-ABS- und Hart/Hart-PPS-Verbunden mit unterschiedlichen MWNT-, Stahlfaser- und weichmagnetischen Füllungen

Die Haftfestigkeiten der untersuchten Hart/Hart-Kombinationen in Abb. 19 liegen allgemein höher als bei den Hart/Weich-Verbunden in Abb. 18 und dabei z. T. sehr dicht an den Zugfestigkeiten der 1K-Systeme, was auf ein überwiegend kohäsives Versagen hinweist [33].

Durch den Einsatz der Stahlfasern in einer Schicht des ABS/ABS-Verbundes wird die Haftfestigkeit im Vergleich zu einer MWNT-gefüllten Schicht merklich angehoben.

Im Gegensatz zu den ABS/ABS-Einstellungen in der Dissertation von Metten [33], die bei Zugversuchen am 2K-ABS-Stab nur Verbundfestigkeiten von 12 MPa liefern, konnten bei ABS-11,11NT/ABS und ABS-15SF/ABS in Abb. 19 Haftfestigkeiten von etwa 17 MPa und auch über 20 MPa erreicht werden.

Durch die Schlagzähmodifizierung des ABS-MWNT mit dem Ethylenacrylat-Copolymer nimmt die Haftfestigkeit zum ABS aber stark ab, wohingegen σ_h im ABSmo/TPE-System mit einem haftungsoptimierten TPE vergleichsweise zugenommen hatte.

Die Ursache hierfür ist die Verringerung der Materialfestigkeit in der schlagzähmodifizierten ABS-MWNT-Schicht (siehe Kapitel 5.1.3), was dann auch die Verbundfestigkeit im entsprechenden Hart/Hart-Zweischichtverbund absenkt.

Beim Einsatz einer MWNT/Stahlfaser-Füllstoffmischung in die schlagzähmodifizierte ABS-Schicht steigt die Haftfestigkeit des Verbundes gegenüber ABSmo-11,11NT/ABS dann geringfügig an.

Bei den PPS/PPS-Verbunden kann die Haftfestigkeit auch eher durch eine Kombination einer MWNT- und stahlfaserhaltigen PPS-Schicht mit dem weichmagnetisch gefüllten PPS-MWNT-Hybridpartner als durch eine Schicht eines binär zusammengesetzten PPS-MWNT-Komposites angehoben werden.

Aus den Messungen kann geschlussfolgert werden, dass reine MWNT-haltige TPE-Weichschichten und ggf. auch TPE-MWNT-Hybridschichten in Kombination mit einer ABS-Hartschicht gegenüber einem ungefüllten TPE/ABS eine verringerte Haftung aufweisen.

Für eine Bearbeitung der Hart/Weich-Verbunde ist die Haftfestigkeit zwischen den Schichten aber ggf. schon zu gering, weil sich die TPE-MWNT-Schichten der TPE/ABS/TPE-Sandwichstrukturen bei der Präparation der Proben für die Wärmeleitfähigkeitsmessungen in Kapitel 5.4.3 partiell vom ABS-Hartkern abgelöst haben.

Im Falle der MWNT-haltigen Hart/Hart-Verbunde mit einer ABS- oder PPS-Matrix wurden zwischen den Schichten beträchtlich höhere Haftfestigkeiten generiert, was sich auch günstiger auf die mechanische Festigkeit der schichtenförmigen 2K-Verbunde und der Sandwichgehäuse auswirken sollte.

5.2.2 Schirmdämpfungsmessungen an Zweischichtverbundplatten in der ALTRAN-Messkammer

An verpressten Polypropylen - und ASA (Acrylester-Styren-Acrylnitril)-Laminaten mit leitfähigen Cu- oder Ag-metallisierten Acrylvliesschichten und isolierenden Vliesenlagen, die zwischen 0,1 MHz bis 1 GHz im TITK in einer Koaxialmesszelle untersucht wurden, konnte mit steigender Anzahl der Schichten (und somit der Grenzflächen zwischen den Vliesen) bereits ein spürbarer Anstieg der Schirmdämpfung nachgewiesen werden [34].

Insbesondere erreichten die PP- oder ASA-Lamine mit einer alternierenden Schichtenfolge aus leitfähigen und isolierenden Lagen wesentlich höhere Schirmdämpfungen als Verbunde mit einem zusammenhängenden Kernbereich der metallisierten Acrylvliese.

Pande, Singh und Mathur [6] konnten an mehrschichtigen PMMA-MWNT-Kompositefilmen im X-Bandbereich zwischen 8,2 bis 12,4 GHz mit zunehmender Zahl der elektrisch leitfähigen PMMA-MWNT-Einzelschichten bei konstanter Schichtdicke der Laminatverbunde eine Erhöhung der Schirmdämpfung nachweisen. Die Zunahme der Schirmdämpfung wurde hierbei auch mit einer stärkeren inneren Reflexion der Mikrowellenstrahlung zwischen den Schichten begründet, was dann einen Anstieg des Absorptionsanteils der Schirmdämpfung und damit von SE_{total} zur Folge hat.

Durch eine wachsende Zahl von elektrisch leitfähigen Schichten in einem mehrschichtigen Kunststoffmaterial kann die Schirmdämpfung demnach allgemein angehoben werden, wobei aber die Materialdicke der schirmdämpfenden Schichtlagen und damit der Füllgrad der Verbunde konstant bleibt.

Mittels der Zweikomponenten- und der Sandwichspritzgusstechnik können daher in den Verbunden auch neue Grenzflächen für die innere Reflexion generiert oder auch reflektierende und absorbierende Schichten miteinander kombiniert werden.

Zur Bewertung der nachfolgenden Schirmdämpfungsuntersuchungen an den Zweischichtverbunden in der ALTRAN-Messzelle ist anzumerken, dass die Messungen in der Nähe der dynamischen Messgrenze der Schirmkammer von etwa 70 dB durchgeführt wurden.

Beim Einsatz einer Messzelle mit einer höheren dynamischen Messgrenze müsste dann auch ein größerer Anstieg der Schirmdämpfung der Verbunde nachgewiesen werden.

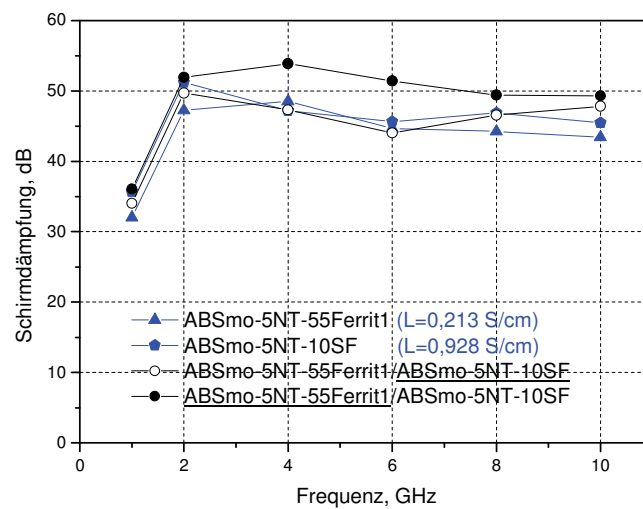
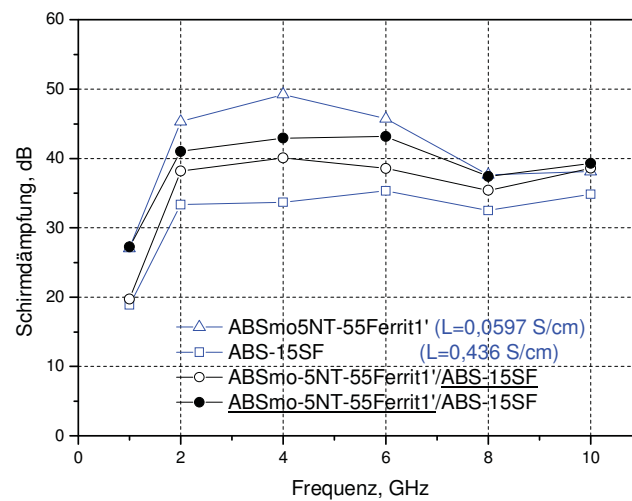
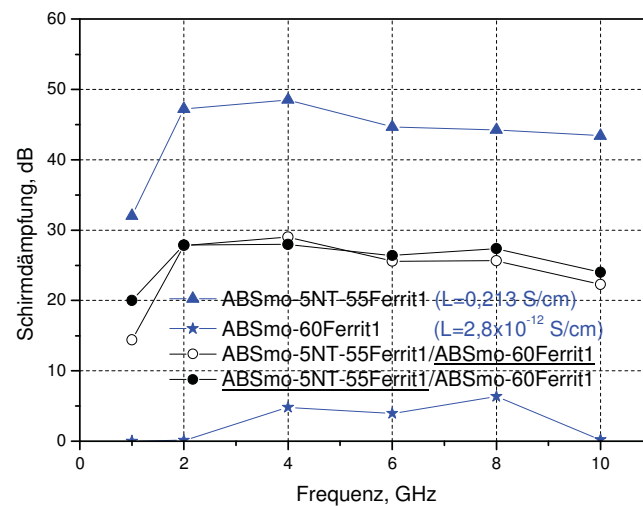
Je nach Messrichtung an den zweischichtigen Systemen wird aber auch eine unterschiedliche Mikrowellendurchlässigkeit der Messzelle wirksam. Bei der Einstrahlung der elektromagnetischen Welle in Richtung einer gering schirmenden Schicht ist immer eine Absenkung der Schirmdämpfung der Zweischichtverbunde zu verzeichnen.

Mittels einer Leitsilberlackierung der Ränder der 2-K-Platten konnte die elektrische Kontaktierung zwischen Prüfkörper und Probeaufnahme der Messkammer verbessert und dabei auch die Richtungsabhängigkeit der Schirmdämpfung teilweise verringert werden.

Die beobachtete Richtungsabhängigkeit der Schirmdämpfung hängt offenbar sehr stark von konstruktiven Gegebenheiten der ALTRAN-Messkammer ab. Die Verringerung der Schirmwirkung, insbesondere im Falle der Ausrichtung der mikrowellendurchlässigeren Schicht der 2K-Verbunde zur Sendeantenne, erschwert den Nachweis echter strukturbedingter Anisotropien der Schirmdämpfung.

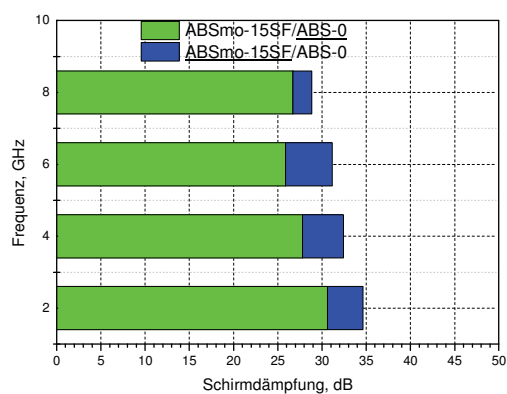
Die Ergebnisse der Schirmdämpfungsmessungen an den 2K-ABS-Schichtverbunden, die jeweils aus zwei unterschiedlich schirmdämpfenden Schichten hergestellt wurden, werden in Abbildung 20 anhand der SE-Werte im Frequenzbereich von 1 bis 10 GHz diskutiert.

Das System ABSmo-5NT-55Ferrit1/ABSm-60Ferrit besteht aus der schwach schirmdämpfenden Schicht ABSmo-60Ferrit1, die nur bei höheren Frequenzen absorbierend wirkt, und der elektrisch leitfähigen und schirmdämpfenden Schicht ABSmo-5NT-55Ferrit1.

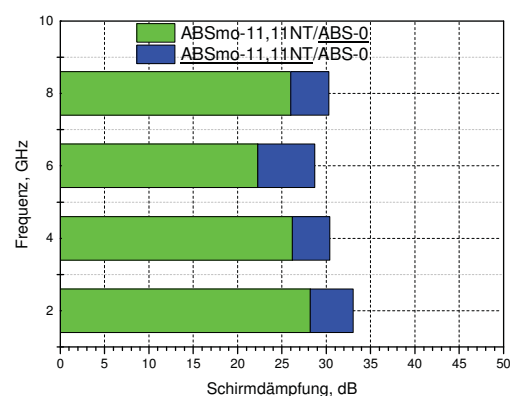


Anmerkung: Unterstrichene Schichten sind bei den Schirmdämpfungsmessungen in der ALTRAN-Schirmkammer der Sendeantenne zugewandt.

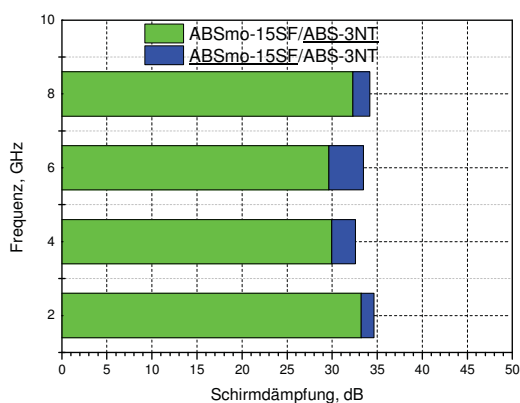
Abb. 20: Vergleich der Schirmdämpfungen von (1K-) Einzelschichten und gespritzter Zweischichtverbunde von jeweils 4 mm Schichtdicke



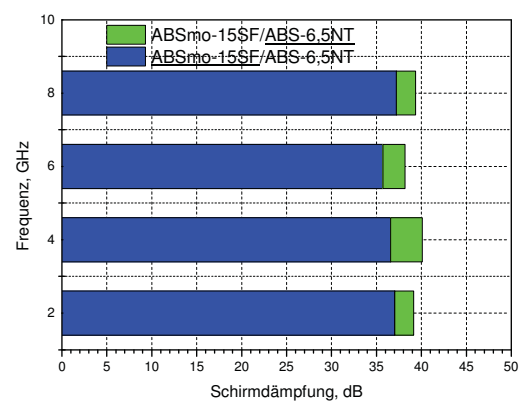
ABSmo-15SF: $L = 2,74 \text{ S/cm}$
 ABS-0 : $L \sim 10^{-15} \text{ S/cm}$



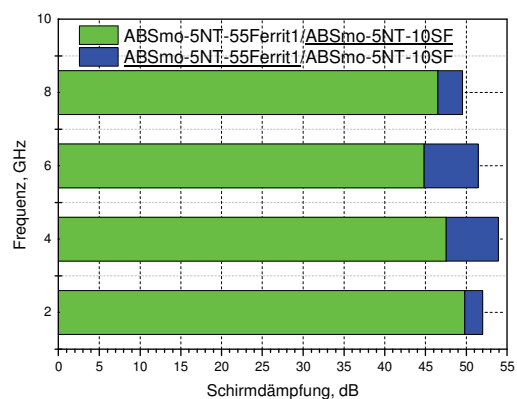
ABSmo-11,11NT: $L = 0,53 \text{ S/cm}$
 ABS-0 : $L \sim 10^{-15} \text{ S/cm}$



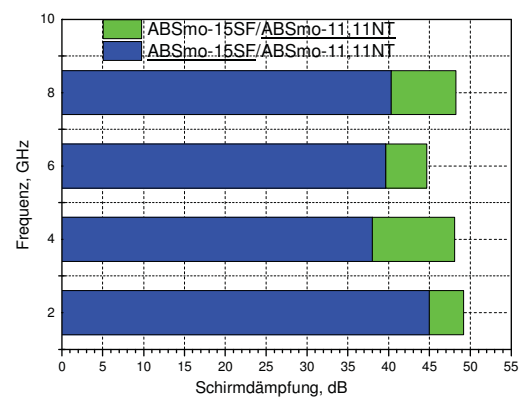
ABSmo-15SF: $L = 2,74 \text{ S/cm}$
 ABS-3NT : $L = 2,87^{-4} \text{ S/cm}$



ABSmo-15SF: $L = 2,74 \text{ S/cm}$
 ABS-6,5NT : $L = 6,80^{-2} \text{ S/cm}$



ABSmo-5NT-10SF: $L = 0,93 \text{ S/cm}$
 ABSmo-5NT-55Ferrit1: $L = 0,213 \text{ S/cm}$



ABSmo-15SF: $L = 2,74 \text{ S/cm}$
 ABSmo-11,11NT: $L = 0,53 \text{ S/cm}$

Anmerkung: Unterstrichene Schichten sind bei den Schirmdämpfungsmessungen in der ALTRAN-Schirmkammer der Sendeantenne zugewandt.

Abb. 21: Beeinflussung der Schirmdämpfung zweischichtiger gespritzter ABS-Verbundplatten durch die Kombination unterschiedlich schirmdämpfender Schichtenpaare

Der 2K-Verbund ABSmo-5NT-55Ferrit1/ABSm-60Ferrit1 in Abb. 20 erreicht nur ein mittleres Niveau der Schirmdämpfung. Die Schirmwirkung der 4mm dicken 1K-Platte des ABSmo-5NT-55Ferrit1 liegt gegenüber der Zweischichtplatte ABSmo-5NT-55Ferrit1/ABSm-60Ferrit1 um bis zu 20 dB höher.

Der 2K-Schichtverbund aus dem stark schirmdämpfenden ABSmo-5NT-55Ferrit1 und dem mittelmäßig schirmdämpfenden ABS-15SF erreicht dann ein mittleres bis hohes Schirmdämpfungsniveau, das zwar noch oberhalb des ABS-15SF angesiedelt ist, aber noch deutlich unterhalb der Schirmdämpfungskurve der 1K-Einstellung ABSmo-5NT-55Ferrit1 liegt.

Erst durch die Kombination der etwa gleich stark schirmenden Schichten ABSmo-5NT-55Ferrit1 und ABSmo-5NT-10SF im 2K-Verbund ABSmo-5NT-55Ferrit1/ABSm-5NT-10SF kann die Schirmdämpfung gegenüber den 4mm dicken 1K-Schichten um maximal 6 dB angehoben werden.

Je nach Einstrahlrichtung der elektromagnetischen Welle werden insbesondere in den Schirmdämpfungskurven der zweischichtigen Verbunden ABSmo-5NT-55Ferrit1/ABSm-60Ferrit1 und bei ABSmo-5NT-55Ferrit1/ABS-15SF in Abb. 20 erhebliche Abweichungen sichtbar.

Nachfolgend wird die Schirmdämpfung der zweischichtigen ABS-Spritzgussplatten sowohl in Abhängigkeit von der elektrischen Leitfähigkeit der Einzelschichten als auch der Einstrahlrichtung betrachtet.

Bei der Durchstrahlung der Zweischichtsysteme in der A/B- und B/A-Richtung (= A/B und A/B-Konfiguration) zeigt die Schirmdämpfung in Abb. 21 eine starke Richtungsabhängigkeit, wobei die Schirmdämpfungskurven ein und derselben Probenplatte für verschiedene Einstrahlrichtungen um 5 bis 15 dB abweichen können.

Im Falle einer besseren Abdichtung der 2K-Verbundplatte in der Messzelle durch eine elektrisch leitfähige und höher schirmdämpfende Schicht, die der Sendeantenne zugewandt ist, kann im Vergleich zu einer isolierenden oder schwach schirmenden Schicht auch eine höhere Schirmdämpfung gemessen werden.

Die Schirmdämpfungswerte von ABSmo-15SF/ABS-0 und ABSmo-11,11NT/ABS-0 werden beim Einstrahlen der elektromagnetischen Wellen durch die Schichten ABSmo-15SF oder ABSmo-11,11NT gegenüber der ungefüllten ABS-0-Schicht der 2K-Verbunde deutlich angehoben. Beim Austausch der ABS-0-Schicht im Verbund ABSmo-15SF/ABS-0 durch Schichten steigender elektrischer Leitfähigkeit nimmt die Schirmdämpfung der 2K-Verbunde in der Reihenfolge ABS-3NT, ABS-6,5NT und ABS-11,11NT zu.

Bei der Kombination zunehmend höher leitfähiger ABS-MWNT-Schichten mit ABSmo-15SF kehrt sich die Richtungsabhängigkeit von SE der Zweischichtverbunde aber um.

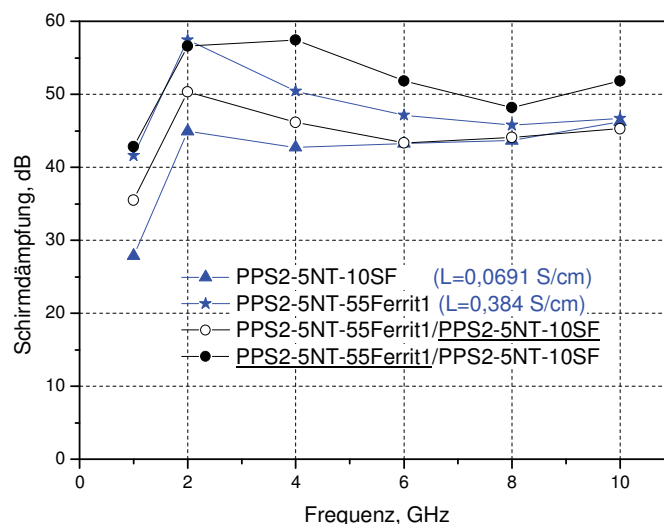
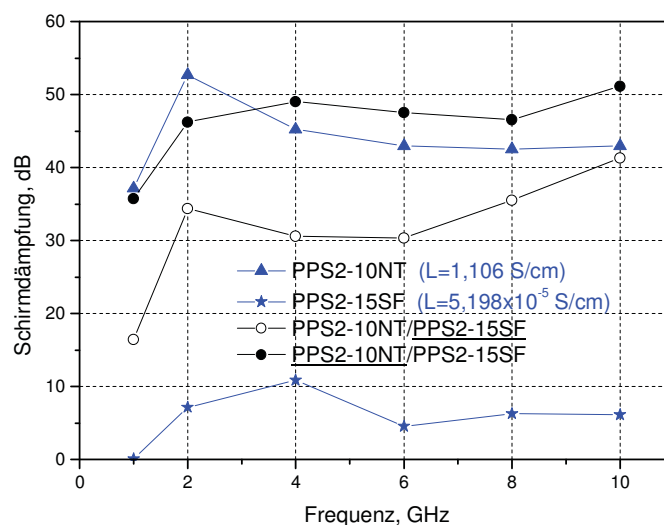
In Abb. 21 ist die Schirmdämpfung bei der Durchstrahlung der Konfiguration ABSmo-15SF/ABS-6,5NT höher als in einer ABSmo-15SF /ABS-6,5NT-Anordnung.

Vermutlich werden die Schirmdämpfungseigenschaften der ABS-SF/ABS-MWNT-Verbunde bei MWNT-Füllgraden von mehr als 6,5 Ma% der ABS-MWNT-Einzelschichten zunehmend durch den strukturellen Aufbau der Systeme geprägt.

Eine eher messmethodisch bedingte Richtungsabhängigkeit der Schirmdämpfung ist dann bei den weichmagnetisch gefüllten 2K-ABS-Schichtverbunden in der ALTRAN-Schirmkammer in Abb. 7A im Anhang zu beobachten. SE ist hier jeweils am höchsten, wenn die ABS-MWNT-Fe-Hybridschicht der Sendeantenne zugewandt ist.

Der Zweischichtverbund ABSmo5NT-55Ferrit1/ ABSmo-5NT-10SF in Abb. 21 erreicht trotz der geringeren elektrischen Leitfähigkeit der Einzelschichten eine höhere Schirmdämpfung als das ABSmo-15SF/ABSmo-11,11NT-System, was erneut das höhere Schirmdämpfungsniveau der ABS-MWNT-Hybride belegt.

In Abb. 22 wird die Schirmdämpfung ausgewählter 2K-PPS-Verbunde mit dem Schirmdämpfungsniveau einschichtiger gespritzter 1K-Komposite verglichen.



Anmerkung: Unterstrichene Schichten sind bei den Schirmdämpfungsmessungen in der ALTRAN-Schirmkammer der Sendeantenne zugewandt.

Abb. 22: Einfluss unterschiedlich schirmdämpfender (1K-) Einzelschichten auf die Gesamtschirmdämpfung der 2K-PPS-Schichtverbunde

Je nach Einstrahlrichtung der elektromagnetischen Wellen durch die A/B- oder A/B-Schichtenanordnung wird bei den untersuchten 2K-PPS-Verbunden auch eine starke Richtungsabhängigkeit der Schirmdämpfung sichtbar. Der 2K-Verbund PPS2-10NT/PPS2-15SF besteht aus der elektrisch leitfähigen und höher schirmdämpfenden PPS-MWNT-Schicht und einer relativ schwach schirmenden, stahlfasergefüllten Kompositeschicht.

Während der Extrusion wurde die Stahlfaserkomponente im PPS2-15SF sehr stark geschert, da der gemessene Durchgangswiderstand des Komposites entsprechend der Untersuchungen in Kapitel 5.1.1 außerhalb des elektrischen Widerstandsbereiches für schirmdämpfende Polymere $< 10 \Omega \text{cm}$ liegt.

Überraschend ist aber dennoch der Anstieg der Schirmdämpfung im Hochfrequenzbereich ab etwa 3 GHz, wobei die Schicht PPS2-10NT mit der höheren Schirmdämpfung des PPS2-10NT/PPS2-15SF-Verbundes in Richtung der Sendeantenne zeigt und daher zuerst durchstrahlt wird.

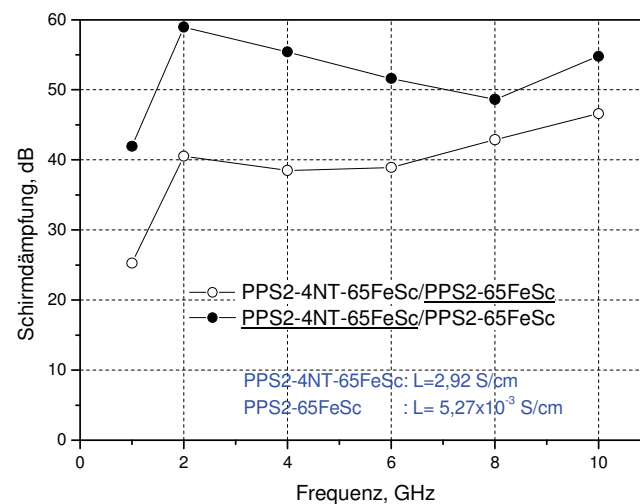
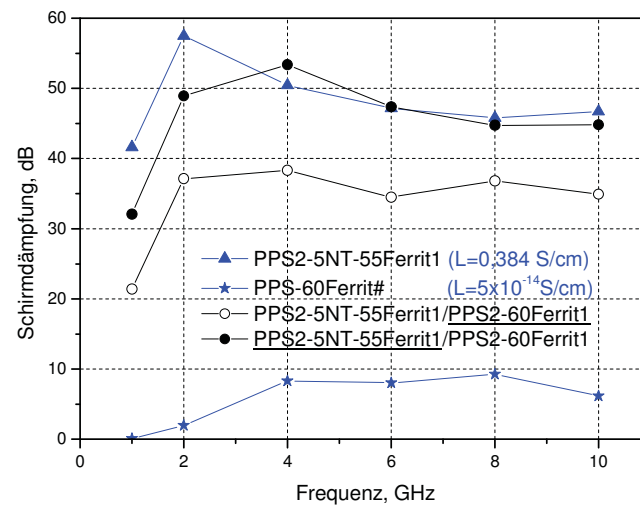
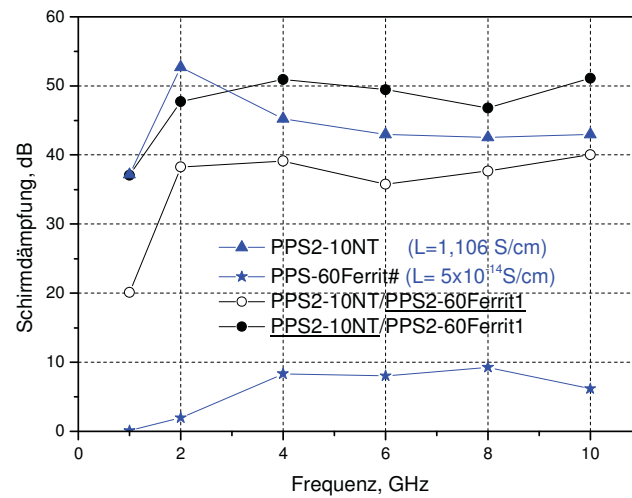


Abb. 23: Vergleich der Schirmdämpfungen von 2K-PPS- und 1K-PPS-Schichtverbunden
 Anmerkung: Unterstrichene Schichten sind bei den Schirmdämpfungsmessungen in der ALTRAN-Schirmkammer der Sendeantenne zugewandt.

Die Zunahme der Schirmdämpfung des Zweischichtverbundes oberhalb 3 GHz ist hier vermutlich auf einen starken Anstieg des Absorptionsvermögens der PPS2-15SF-Schicht zurückzuführen. Bei den Reflexionsdämpfungsmessungen in der Koaxialmesszelle im Kapitel 5.2.3.2 konnte im Falle der 4 mm dicken PPS2-15SF –1K-Schicht zwischen 3 bis 3,5 GHz auch eine starke Resonanzstelle der Mikrowellenabsorption nachgewiesen werden.

Die Schirmdämpfungseigenschaften weiterer untersuchter A/B-Schichtenfolgen der spritzgegossenen 2K-PPS-Verbunde sind in Abb. 23 dargestellt.

In den beiden Einstrahlrichtungen erreichen die 2K-PPS-Verbunde relativ hohe Schirmdämpfungswerte. Durch die Ausrichtung der elektrisch leitfähigen und höher schirmenden Schichten zur Sendeantenne kann wiederholt auch eine höhere Schirmdämpfung der Verbunde gemessen werden.

Ähnlich wie beim PPS2-10NT/PPS2-15SF in Abb. 22 ist bei den PPS-Zweischichtsystemen in Abb. 23 die Schirmdämpfung gegenüber den 1K-Verbunden angestiegen, obwohl in den betreffenden Verbundstrukturen nur eine schwach schirmende/weichmagnetische und eine stark schirmende/elektrisch leitfähige Schicht miteinander kombiniert sind.

Im Gegensatz zum ABSmo-5NT-55Ferrit1/ABSmo-60Ferrit1 in Abb. 20 erreicht die Schirmdämpfungskurve des PPS2-5NT-55Ferrit1/ PPS2-60Ferrit1 bei der Durchstrahlung der stärker schirmenden Schicht in Abb. 23 bereits das Niveau einer ferrithaltigen 1K-Polymer-MWNT-Hybridschicht. Die Ursache für das unterschiedliche Schirmdämpfungsverhalten dieser 2K-Verbunde ist bisher noch nicht ganz klar, da die ABS- und die PPS-Einzelschicht mit 60Ma% Füllung des MnZn-Ferrits Fi340 sehr ähnliche magnetische und elektrische Eigenschaften aufweisen sollten. Lediglich die elektrische Leitfähigkeit der Einzelschicht des PPS2-5NT-55Ferrit1 liegt im Vergleich zum ABSmo-5NT-55Ferrit1 um den Faktor 1,8 höher.

Die Verbundstrukturen PPS2-4NT-65FeSc/PPS2-65FeSc in Abb. 23 und PPS2-5NT-55Ferrit1/PPS2-5NT-10SF in Abb. 22 erreichen bei der Einstrahlung der elektromagnetischen Wellen durch die höher leitfähige Schicht etwa ein ähnlich hohes Schirmdämpfungsniveau.

Aus den vorliegenden Schirmdämpfungsmessungen in der ALTRAN-Messkammer kann für die jeweils 4 mm dicken Verbundplatten geschlussfolgert werden, dass zweischichtige Systeme höhere Schirmdämpfungen als einschichtige 1K-Verbunde erreichen können. Dieses ist z. B. durch die Kombination der elektrisch leitfähigen und hoch schirmenden Schichten in den Verbunden ABSmo-5NT-55 Ferrit1/ABSmo-5NT-10SF und PPS2-5NT-55Ferrit1/PPS2-5NT-10SF gelungen.

Es wurde bei den Messungen in der ALTRAN-Schirmkammer an den Zweischichtverbunden aber auch eine enorme Richtungsabhängigkeit der Schirmdämpfung sichtbar, die überwiegend messmethodische Ursachen hat. Die Schirmdämpfung nimmt beim Einstrahlen der elektromagnetischen Wellen durch die schwächer schirmende Schicht der 2K-Verbunde gegenüber einer stärker schirmenden Schicht stets ab. Deshalb kann die vermutete strukturelle Anisotropie der Schirmdämpfungseigenschaften der zweischichtigen Verbunde nicht zweifelfrei durch die Messungen in der ALTRAN-Schirmkammer nachgewiesen werden.

Anhand der Ergebnisse der Reflexionsdämpfungsmessungen in Kapitel 5.2.3.2 wird aber ersichtlich, dass das Mikrowellenabsorptionsvermögens der Zweischichtverbunde unabhängig vom Messverfahren einen eindeutig anisotropen Charakter aufweist.

Überraschend ist aber auch die hohe Schirmdämpfung der 2K-Verbunde PPS2-10NT/PPS2-60Ferrit1 und PPS2-5NT-55Ferrit/PPS2-60Ferrit1, die jeweils aus einer hoch schirmdämpfenden (elektrisch leitfähigen) Schicht und einer absorbierenden Schicht zusammengesetzt sind. Je nach Anordnung der Schichten im Hochfrequenzbereich erreichen die 2K-Verbunde gegenüber den einschichtigen Verbunden PPS2-10NT und PPS2-5NT-55Ferrit oberhalb 3GHz ein höheres oder zumindest ein vergleichbares Schirmdämpfungsniveau.

5.2.3 Transmissions- und Reflexionsdämpfungsmessungen an Zweischichtverbunden in der Koaxialmesszelle

5.2.3.1 Transmissionsdämpfungsmessungen

Die Ergebnisse der Schirmdämpfungsmessungen an ausgewählten ein- und zweischichtigen PPS-Verbunden sind in den Abb. 24 a-d dargestellt.

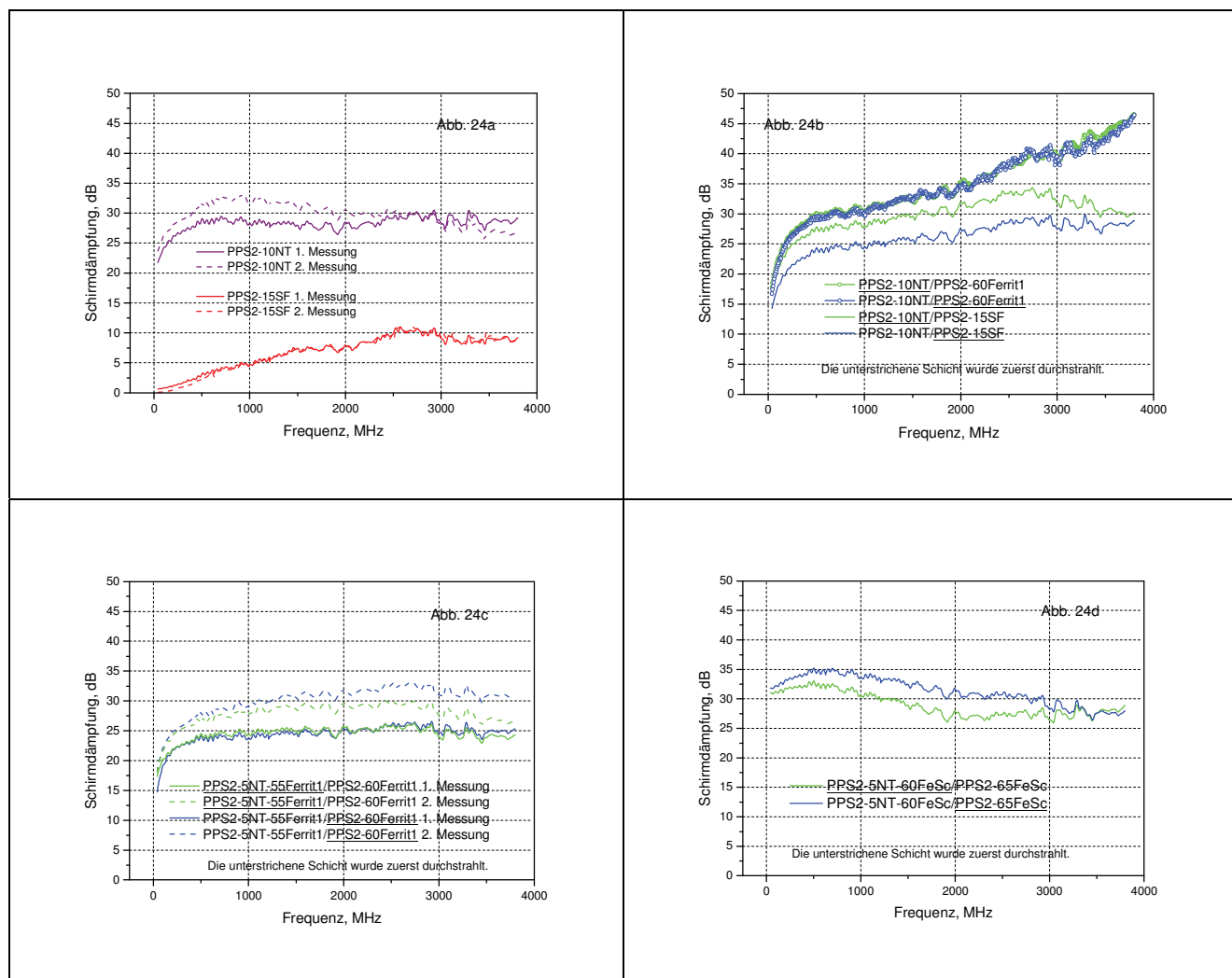


Abb. 24: Vergleich der Schirmdämpfungskurven von 2K-PPS- und 1K-PPS-Schichtverbunden gemessen in einer Koaxialmesszelle von 40 MHz bis 3,8 GHz

Die Schirmdämpfung des Zweischichtverbundes PPS2-10NT/PPS2-60Ferrit in Abb. 24b steigt oberhalb einer Frequenz von 1 GHz gegenüber dem 1K-Verbund PPS2-10NT in Abb. 24a in der Koaxialmesszelle stark an. Dieses ähnelt sehr stark dem Frequenzverlauf der Schirmdämpfungskurve des PPS2-10NT/PPS2-60Ferrit in der ALTRAN-Schirmkammer in Abb. 23, die aber erst oberhalb 3 GHz die Schirmwirkung des 1K-Verbund PPS2-10NT übertrifft.

Die bei der Einstrahlung der elektromagnetischen Wellen durch die schwächer schirmende PPS2-15SF- bzw. durch die stärker schirmende PPS2-10NT-Schicht des Verbundes PPS2-10NT/PPS2-15SF in Abb. 22 beobachtete Richtungsabhängigkeit der Schirmdämpfung ist ggf. auch bei den Messungen in der Koaxialmesszelle sichtbar.

Beim PPS2-10NT/PPS2-15SF-Verbund in Abb. 24b steigt die Schirmdämpfung bei der Einstrahlung durch die PPS2-10NT-Schicht in der Koaxialmesszelle gegenüber dem einschichtigen PPS2-10NT-Komposit in Abb. 24a etwa ab 2 GHz an, während die höhere Schirmwirkung in der ALTRAN-Messkammer entsprechend Abb. 22 oberhalb 3,5 GHz sichtbar wird.

Bei den jeweils zweifach gemessenen Schirmdämpfungskurven des Verbundes PPS2-5NT-55Ferrit1/ PPS2-60Ferrit1 in Abb. 24c kann die vermutete Richtungsabhängigkeit von SE in den ausgewiesenen Einstrahlrichtungen aber nicht nachgewiesen werden.

Die Schirmdämpfung des Zweischichtverbundes PPS2-5NT-60FeSc/ PPS2-65FeSc in Abb. 24d nimmt bei der Ausrichtung der schwächer schirmenden PPS2-65FeSc-Schicht zur Sendeanenne gegenüber der stärker schirmenden Schicht PPS2-5NT-60FeSc sogar etwas zu.

Bekanntlich sind geringfügige Abweichungen der Prüfkörperscheiben vom Innen- oder Außendurchmesser der Koaxialmesszelle (die auch bei einer elektrischen Ankontaktierung der Probenränder mittels einer Leitsilberschicht nur unzureichend überbrückt werden) für die geringe bis mittelmäßige Reproduzierbarkeit dieser Messungen verantwortlich [21].

Durch die allgemein höhere Mikrowellendurchlässigkeit des Versuchsaufbaus in der Koaxialmesszelle werden gegenüber der ALTRAN-Messkammer auch häufig geringere Schirmdämpfungswerte gemessen.

Demnach wird bei den untersuchten Versuchseinstellungen je nach der Anpassung der Prüfkörper an die Koaxialmesszelle auch die Schirmdämpfung mehr oder weniger stark abgesenkt, was den Nachweis eines Anisotropieeffektes von SE bei den Zweischichtverbunden erschwert.

Aufgrund der geringen bis mittelmäßigen Reproduzierbarkeit des Koaxialmessverfahrens steht der Nachweis einer strukturell bedingten Richtungsabhängigkeit der Schirmdämpfungseigenschaften der zweischichtigen Verbunde bisher noch aus.

5.2.3.2 Reflexionsdämpfungsmessungen

Nachfolgend wurde das Absorptionsvermögen der Polymerkomposite mittels der gemessenen Reflexionsdämpfung in einer Koaxialmesszelle zwischen 40 MHz bis 3,8 GHz erfasst.

Die Verlustleistung ergibt sich durch Reflexion der elektromagnetischen Wellen an einer Metalloberfläche auf der Probenrückseite, so dass der betreffende Schichtenaufbau zweimal durchlaufen wird.

Aus Abb. 8A im Anhang wird ersichtlich, dass mit der 1K-Spritzgusstechnik im vorliegenden Frequenzbereich entweder nur Gehäusematerialien mit schirmdämpfenden oder absorbierenden Eigenschaften herstellbar sind.

Für steigende MWNT-Gehalte der einschichtigen Polymerkomposite (aus PBT-MWNT) in Abb. 8A erhöhen sich zwar die Schirmdämpfungswerte, während aber die Reflexionsdämpfung und damit das Absorptionsvermögen der Materialien abnehmen. Umgekehrt kann bei niedrigeren MWNT-Gehalten die Reflexionsdämpfung bzw. das Absorptionsvermögen der Polymerkomposite erhöht werden, was aber eine Abnahme der Schirmdämpfung zur Folge hat.

Im überperkolierten Bereich werden wegen der relativ hohen elektrischen Leitfähigkeit und der Zunahme der Schirmdämpfung der Polymer-MWNT-Komposite dann nur sehr niedrige Reflexionsdämpfungswerte gemessen.

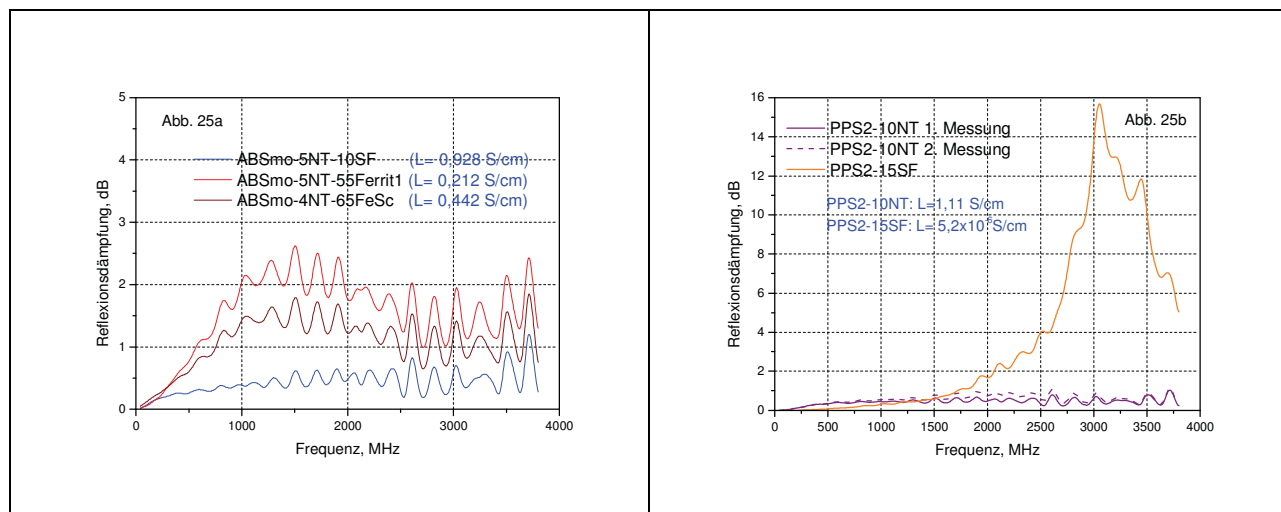


Abb. 25a-b: Vergleich der Reflexionsdämpfungskurven einschichtiger ABS- und PPS-Komposite von 4 mm Dicke gemessen in einer Koaxialmesszelle von 40 MHz bis 3,8 GHz

In den Messkurven der elektrisch leitfähigen ABS-Einstellungen in Abb. 25 a wird für einen steigenden Gehalt der weichmagnetischen Komponente vom ABSmo-5NT-10SF, ABS-5NT-55Ferrit1 zum ABS-4NT-65FeSc zunächst nur eine leichte Erhöhung des Mikrowellenabsorptionsvermögens sichtbar. Der Anstieg des Absorptionsvermögens resultiert entsprechend Gl. 2 und 3 in Kapitel 4 aus der Zunahme der magnetischen Permeabilität der Hybride.

Die Reflexionsdämpfung steigt auch beim Einsatz des weichmagnetischen MnZn-Ferrits in das binäre PPS-MWNT-System in Abbildung 9A im Anhang etwas an.

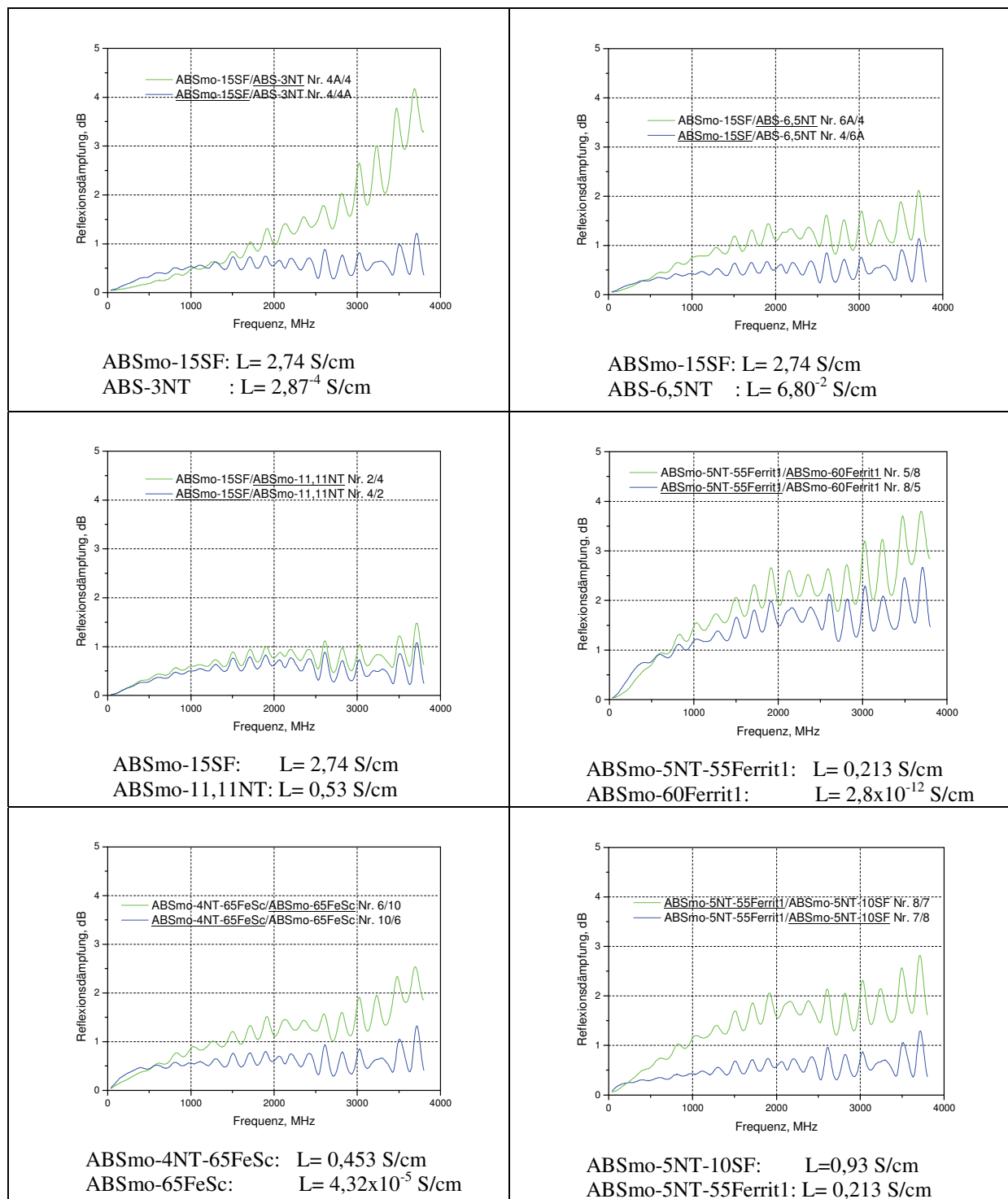
In der Frequenzregion von 40 MHz bis 3,8 GHz wird die hohe Schirmdämpfung der Polymer-MWNT-Komposite und auch der weichmagnetisch gefüllten Polymer-MWNT-Hybride im überkolierten Bereich ($L > 0,1 \text{ S/cm}$) aber überwiegend durch einen Reflexionsmechanismus und weniger durch die Absorption der Mikrowellen bestimmt.

Deshalb liegt die Reflexionsdämpfung des hoch leitfähigen und schirmdämpfenden PPS2-10NT in Abb. 25 noch unterhalb 1dB.

Eine 4 mm dicke Polymerplatte des schwach leitfähigen Komposites PPS2-15SF in Abb. 25b erreicht aber vor der vollständigen Ausbildung des elektrisch leitfähigen Netzwerkes ein überraschend hohes Absorptionsvermögen. In einem sehr schmalen Frequenzbereich von 3 bis 3,5 GHz steigt die Reflexionsdämpfung des PPS2-15SF auf etwa 16 dB an, während die gemessene Schirmdämpfung in Abb. 22 (beim einmaligen Durchgang durch die Schicht in der ALTRAN-Kammer) noch unterhalb 10 dB liegt.

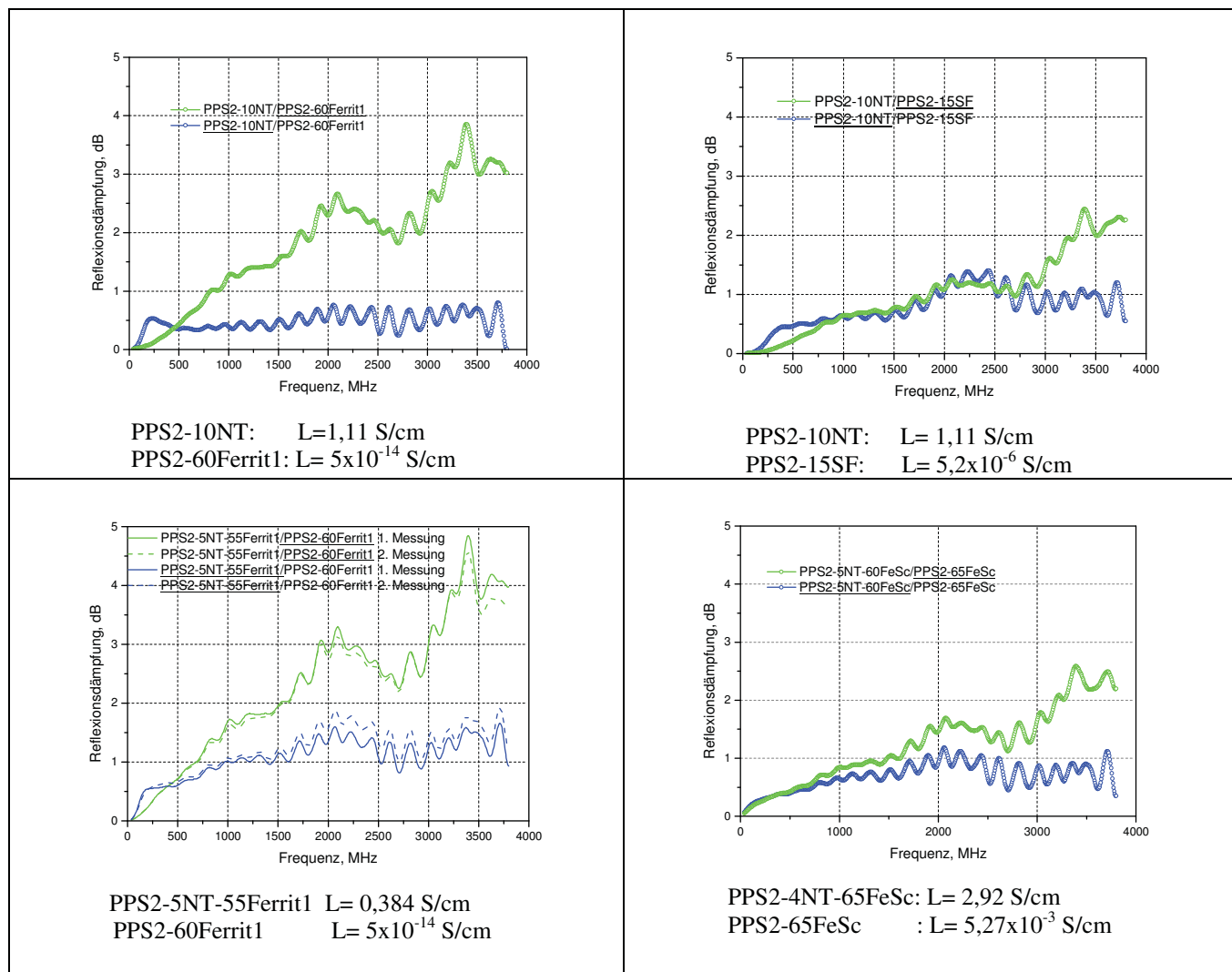
Noch vor dem Eintritt in den überperkolierten Konzentrationsbereich können in einem leitfähig gefüllten Polymerkomposit offenbar hohe Werte der Reflexionsdämpfung eingestellt werden.

Für den Schutz empfindlicher elektronischer Baugruppen vor EMI sind Gehäusematerialien wünschenswert, die zum Beispiel Mikrowellen an der Gehäuseaußenseite reflektieren und im Inneren Mikrowellen-absorbierende Eigenschaften aufweisen, weil die elektromagnetischen Wellen selbst bei metallischen Werkstoffen durch Lüftungsöffnungen und Kabeldurchbrüche in das Gehäuse gelangen können.



Anmerkung: Die unterstrichenen Schichte wurden zuerst durchstrahlt.

Abb. 26: Vergleich der Reflexionsdämpfungen zweischichtiger ABS- Komposite von 4 mm Dicke für unterschiedliche Einstrahlrichtungen der elektromagnetischen Wellen gemessen in einer Koaxialmesszelle von 40 MHz bis 3,8 GHz



Anmerkung: Die unterstrichenen Schichte wurden zuerst durchstrahlt.

Abb. 27: Vergleich der Reflexionsdämpfungen zweischichtiger PPS- Komposite von 4 mm Dicke für unterschiedliche Einstrahlrichtungen der elektromagnetischen Wellen gemessen in einer Koaxialmesszelle von 40 MHz bis 3,8 GHz

Es muss demnach das Absorptionsvermögen der Kunststoffmaterialien im Gehäuseinneren erhöht und dabei auch ein hinreichend hohes Niveau der Schirmdämpfung des gesamten Gehäuses realisiert werden.

Zur Lösung dieser Aufgabe wurden mittels der 2 K-Spritzgusstechnik unterschiedlich schirmdämpfende und absorbierende Polymerschichten zu Zweischichtverbunden zusammengesetzt. Je nach der Durchstrahlrichtung werden für die Schicht mit höherer elektrischer Leitfähigkeit niedrigere und für eine mäßig leitfähige Schicht der Zweischichtverbunde hohe Reflexionsdämpfungswerte gemessen.

Die gefundene Richtungsabhängigkeit der Reflexionsdämpfung der 2K-Verbunde bestätigt aber nicht die vermutete Anisotropie der Schirmdämpfung von Kapitel 5.2.2, da die Mikrowellendurchlässigkeiten der Zweifachschichten in der ALTRAN-Kammer in den diametralen Einstrahlrichtungen der elektromagnetischen Wellen zu stark von apparativen Einflüssen abhängen.

Bei der Einstrahlung der elektromagnetischen Welle in Schichten mit einer rein weichmagnetischen Füllung oder in Schichten mit einer moderaten elektrischen Leitfähigkeit der 2K-

Verbunde nehmen die Reflexionsdämpfungen gegenüber den Schirmdämpfungswerten der hoch leitfähig gefüllten Schichten zu.

Die bisher stärkste Richtungsabhängigkeit der Reflexionsdämpfungen zeigen die Verbunde ABSmo-15SF/ABSmO-3NT, PPS2-10NT/PPS2-60Ferrit1 und PPS2-5NT-55Ferrit1/PPS2-60Ferrit1.

Im Falle des ABSmo-5NT-55Ferrit1/ABSmO-60Ferrit1 steigen die Reflexionsdämpfungswerte in beiden Einstrahlrichtungen etwa gleichmässig an, weshalb die Anisotropie zwischen den Messkurven etwas geringer erscheint.

Überraschend niedrig ist die Reflexionsdämpfung des 2K-Verbundes PPS2-10NT/ PPS2-15SF bei der Einstrahlung der elektromagnetischen Wellen in die die relativ schwach leitende und stahlfaserhaltige Polymerschicht von 2 mm Dicke, während eine 4mm dicke 1K- Schicht des Verbundes PPS2- 15SF eine enorme Reflexionsdämpfung entfaltet hatte.

Zur Erklärung des ungewöhnlichen Reflexionsdämpfungsmaximums der teilleitfähigen 4 mm dicken PPS2-15SF-Schicht im GHz-Bereich wären Modellrechnungen entsprechend der Arbeiten von Langer [24] erforderlich, die u. a. auch für die Vorhersage der $\lambda/4$ -Absorbereigenschaften von Epoxid-Ferrit- und Polyethylen-CNT-Kompositen in Abhängigkeit von der Frequenz und der Schichtdicke eingesetzt wurden.

Aus den vorliegenden Untersuchungsergebnissen kann für Schichtenpaare aus schirmdämpfenden und absorbierenden oder schwach leitenden Polymerkompositen (die noch nicht den überperkolierten Bereich erreicht haben) auf eine richtungsabhängige Reflexionsdämpfung geschlossen werden. Zweischichtverbunde mit einer hohen Reflexion der Mikrowellen an der Gehäuseaußenwand und somit einer hohen Schirmdämpfung sowie besseren Absorption im Gehäuseinneren können durch die Kombination geeigneter schirmdämpfender und absorbierender Schichten gefertigt werden. Infrage kommen hierfür z. B. die Schichtenpaare ABSmo-5NT-55Ferrit1/ABSmO-60Ferrit1, ABSmo-15SF/ABSmO-3NT, PPS2-10NT/PPS2-60Ferrit1 und PPS2-5NT-55Ferrit1/PPS2-60Ferrit1.

Interessant sind aber ggf. auch die ferromagnetisch gefüllten Zweischichtverbunde, wie ABSmo-4NT-65FeSc/ABSmO-65FeSc und PPS-5NT-60FeSc/PPS-65FeSc, die in der schirmdämpfenden und der absorbierenden Schicht jeweils eine kostengünstige Eisenlegierung enthalten. Weil der elektrische Widerstand der Fe-gefüllten Polymerschicht aber bereits ohne Zusatz des MWNT-Additivs im mittel- bis niederohmigen Bereich angesiedelt ist, liegen die Reflexionsdämpfungswerte der Verbunde bei der Einstrahlung der Mikrowellen in Richtung der ABSmo-65FeSc- oder der PPS2-65FeSc-Schicht etwas niedriger.

5.2.4 Schirmdämpfungsmessungen an zweischichtigen Gehäuseproben im Absorberraum

Die würfelförmigen Prüfkörper von 80x80x80 mm³ Abmessung und 4 mm Wandstärke wurden jeweils aus 6 gespritzten 2K-Platten nach Anbringen einer 45° Fase der Kanten in einer A/B- und B/A-Anordnung entsprechend der Abbildung 10A im Anhang zusammengesetzt, in die dann eine Kugelsonde als Empfangsantenne eingebracht wurde.

Die höheren Mikrowellendurchlässigkeiten an den Würfelkanten und -ecken dieser Gehäuse müssen bei den Schirmdämpfungsmessungen aber als problematisch eingeschätzt werden. Insbesondere stellen die Kanten eines aus Platten zusammengefügt Würfels lange und parallele Schlitzdar, welche beträchtliche Dämpfungsverluste im Gehäuse verursachen können [21].

Zur Vermeidung von größeren Dämpfungsverlusten an den Würfelkanten wurden die Platten an den 45° Fasen mittels einer elektrisch leitfähigen Klebeverbindung möglichst fugenfrei zu den Würfelproben zusammengesetzt.

Die Originaldaten der Schirmdämpfungsmessungen an den würfelförmigen 2K-ABS- Gehäusen und an ausgewählten 1K-Referenzproben im Absorberraum sind in den Abbildungen 11A und 12A im Anhang dargestellt.

Die beobachtete Zunahme der Schirmdämpfung der 2K-ABS-Verbunde mit steigendem MWMT-Gehalt einer Schicht in der ALTRAN-Messkammer in Abb. 21 ist bei den Schirmdämpfungsmessungen an den Gehäusen im Absorberraum für die A/B- und B/A-Anordnungen der Schichten in Abb. 11A nur in Einzelfällen sichtbar.

Zur besseren Vergleichbarkeit der gemessenen Schirmdämpfungen der Gehäuse wurde für jede Messkurve zwischen 30 MHz bis 2 GHz ein mittlerer Schirmdämpfungswert gebildet. Durch diese Datenreduktion soll der Einfluss zufälliger Lecks und damit verbundene Dämpfungseinbrüche der Würfelproben auf das Schirmdämpfungsergebnis verringert werden.

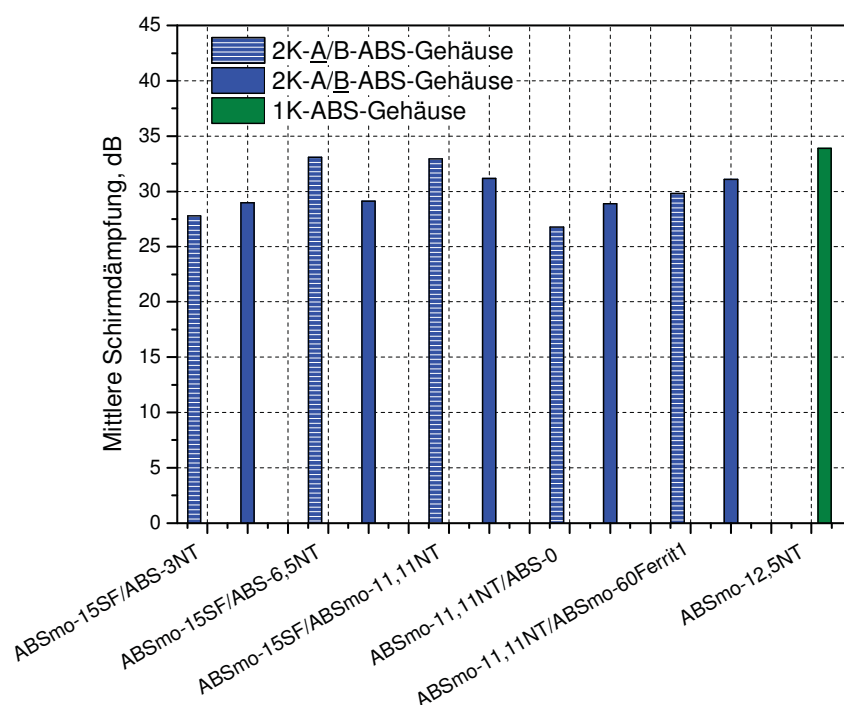


Abb. 27: Vergleich der mittleren Schirmdämpfungen zweischichtiger ABS- Gehäuse für unterschiedliche Einstrahlrichtungen der elektromagnetischen Wellen mit einem 1K-Referenzgehäuse aus ABSmo-12,5NT

Rückschlüsse auf eine mögliche Richtungsabhängigkeit der Schirmdämpfungen für unterschiedliche Einstrahlrichtungen durch die A/B- und B/A- Schichtfolge der Gehäuse können wegen des starken Einflusses der Mikrowellendurchlässigkeit an den Würfelkanten aber weder für die Originaldaten noch für die Mittelwerte der Schirmdämpfungskurven abgeleitet werden.

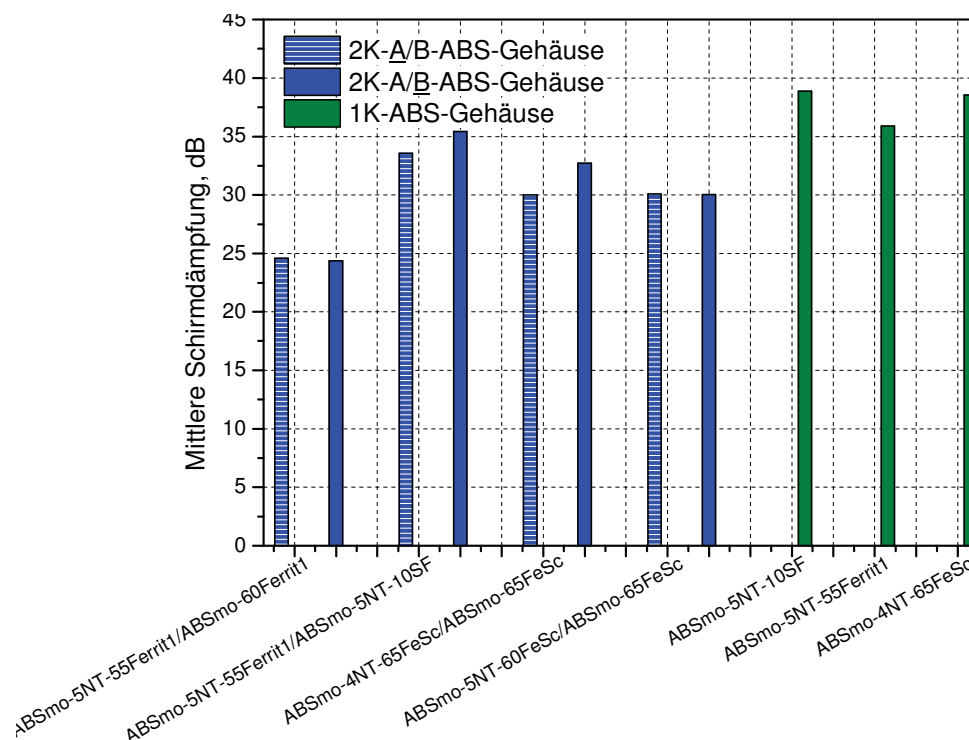


Abb. 28: Mittlere Schirmdämpfungen zweischichtiger ABS- Gehäuse für unterschiedliche Einstrahlrichtungen der elektromagnetischen Wellen im Vergleich mit 1K-Gehäusen aus ABSmo-5NT-10SF, ABSmo-5NT-55Ferrit1 und ABSmo-4NT-65FeSc

Die mittleren Schirmdämpfungen nehmen in Abb. 27 sowohl in der A/B- als auch in der B/A-Anordnung der Schichten vom ABSmo-15SF/ABS-3NT zum ABSmo-15SF/ABSmo-11,11NT mit steigender Konzentration der Kohlenstoff-Nanoröhren tendenziell zu. Durch die eingesetzte Ferritkomponente im ABSmo-11,11NT/ABSmo-60Ferrit1 ist auch die mittlere Schirmdämpfung gegenüber dem ABSmo-11,11NT/ABS-0-Gehäuse merklich angestiegen.

Eine beträchtliche Zunahme der Schirmdämpfung beim Einsatz von zwei schirmdämpfenden Schichten im ABSmo-5NT-55Ferrit1/ABSmo-5NT-10SF gegenüber ABSmo-5NT-55Ferrit1/ABSmo-60Ferrit1 (das aus einer schirmdämpfenden und einer absorbierenden Schicht besteht) in Abb. 20, kann auch anhand der mittleren Schirmdämpfungswerte der Gehäuse in Abbildung 28 nachgewiesen werden.

Die etwas höhere Schirmdämpfung des 2K-Verbundes ABSmo-4NT-65FeSc/ ABSmo-65FeSc gegenüber ABSmo-5NT-60FeSc/ABSmo-65FeSc in Abb. 7A im Anhang ist im Absorberraum auch nur im Falle der A/B-Konfiguration der zweischichtigen Gehäuse in Abbildung 28 sichtbar.

Die 2K-ABS-Gehäuse erreichen aber im untersuchten Frequenzbereich bis 2 GHz in den Abb. 11A und 12A im Anhang bzw. in Abb. 27 und 28 nicht das Schirmdämpfungsniveau der 1K-Gehäuse.

Die Schirmdämpfungskurven der 2K- und 1K-PPS-Gehäuse sind in Abb. 13A im Anhang dargestellt. Die berechneten mittleren Schirmdämpfungswerte der Gehäuse werden in Abb. 29 miteinander verglichen.

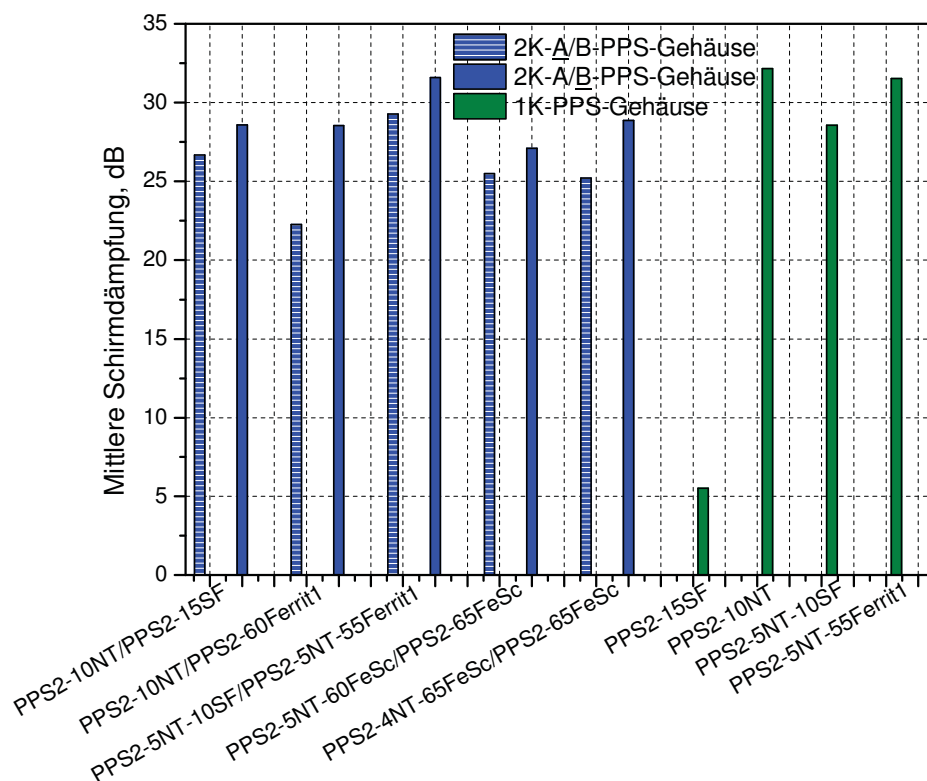


Abb. 29: Vergleich der mittleren Schirmdämpfungen zweischichtiger PPS-Gehäuse für unterschiedliche Einstrahlrichtungen der elektromagnetischen Wellen und von 1K-Gehäusen aus PPS-15SF, PPS2-10NT, PPS2-5NT-10SF und PPS2-5NT-55Ferrit1

Vergleichbar den Ergebnissen an den Zweischichtverbundplatten in Abb. 22 und 23 werden am Gehäuse aus der elektrisch leitfähigen und hoch schirmenden Schicht PPS2-5NT-10SF und PPS2-5NT-55Ferrit1 sowohl in der A/B- als auch in der B/A-Konfiguration höhere Schirmdämpfungen als an den 2K-Gehäusen aus PPS2-10NT/PPS2-15SF oder PPS2-10NT/PPS2-60Ferrit1 gemessen. Letztere sind aber jeweils aus einer schirmdämpfenden und einer absorbierenden Schicht zusammengesetzt.

Die Schirmdämpfung des Gehäuses aus dem Zweischichtsystem PPS2-5NT-10SF/PPS2-5NT-55Ferrit1 übertrifft je nach Anordnung der Schichten geringfügig die Schirmdämpfungen der 1K-Gehäuse aus PPS2-5NT-10SF und aus PPS2-5NT-55Ferrit1.

Ähnlich wie bei den Eisen-gefüllten 2K-ABS-Gehäusen in Abb. 28 kann durch die Zunahme des Fe-Füllgrad in der schirmdämpfenden Schicht des Gehäuses aus PPS2-4NT-65FeSc/PPS2-65FeSc gegenüber PPS2-5NT-60FeSc/PPS2-65FeSc auch ein leichter Anstieg der Schirmdämpfung nachgewiesen werden.

Es muss resümiert werden, dass bei den untersuchten zweischichtigen ABS- und PPS-Gehäusen gegenüber den entsprechenden 1K-Gehäusen im Frequenzbereich zwischen 30 MHz bis 2 GHz kein signifikanter Anstieg der Schirmdämpfung nachgewiesen wurde.

Dieses steht auch im Einklang mit den Ergebnissen der Schirmdämpfungsmessungen in der ALTRAN-Kammer, da bei den Verbunden aus zwei elektrisch leitfähigen und schirmenden Schichten bzw. aus einer schirmenden und absorbierenden Schicht erst oberhalb 2 bzw. 3 GHz eine Zunahme der Schirmdämpfung sichtbar ist.

Zum Nachweis eines Anstiegs der Schirmdämpfung der betreffenden 2K-Gehäuse müsste bei den Messungen im Absorberraum der obere Frequenzbereich auf wenigstens 5 GHz erweitert werden.

5.3 Untersuchungen an Sandwichverbunden

5.3.1 Schirmdämpfungsmessungen an plattenförmigen Sandwichverbunden

Bei den rheologischen Untersuchungen der Polymer-MWNT-Komposite und –Hybride im Kapitel 5.1.4 wurde im überperkolierten Konzentrationsbereich des nanoskaligen Füllstoffs bereits über einen starken Anstieg der Schmelzviskositäten berichtet.

Aufgrund der hohen Viskositäten der Kohlenstoff-Nanoröhren-haltigen Polymerschmelzen ist der Sandwichspritzguss der schirmdämpfenden Verbunde oberhalb 5 Ma% der MWNT bereits mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden.

Durch einen zu hohen Viskositätsunterschied zwischen der MWNT-haltigen Kernschicht und der ungefüllten Polymerhülle wird der Kern in der Sandwichstruktur nur ungenügend ausgeformt, wobei im Bereich des Angusses auch nur eine dünne Mantelschicht entsteht.

Aufgrund des geringen Fließvermögens der inneren Polymer-MWNT-Schicht kann im Extremfall auch ein Durchbruch des Kerns durch die äußere Mantelschichten der Sandwichstruktur beobachtet werden.

Im Falle einer zu hohen Fließfähigkeit des Polymerkomposites im Kern gegenüber der Mantelschicht wird in der Sandwichstruktur aber nur noch eine dünne Kernschicht gebildet [8].

Alle drei Effekte wurden bei den ersten Spritzgussversuchen der Polymer/ Polymer-MWNT/ Polymer und Polymer-MWNT/Polymer/Polymer-MWNT –Sandwichstrukturen sichtbar.

Eine gewisse Anpassung der Schmelzviskositäten von Kern und Mantel ist verfahrensseitig durch die Regelung der Massetemperaturen beim Sandwichspritzguss möglich.

Das Fließvermögen der Schmelzen der Kern- und Mantelschicht der Sandwichverbunde wurde durch Verwendung viskositätsabsenkender Modifikatoren im MWNT-haltigen Polymer und durch einen Glasfaserfüllstoff im MWNT-freien Komposit besser aufeinander angepasst.

MWNT-gefüllte PPS-Komposite mit einer Matrix auf Basis des Polyphenylensulfid FZ-2100 (PPS3) waren aber auch bei Verwendung eines inneren Gleitmittels wegen des sehr geringen Fließvermögens der Schmelzen für eine Sandwichspritzgussverarbeitung völlig ungeeignet.

Aus dem höherviskosen Polyphenylensulfid FZ-2100 konnten noch 1K-Gehäuse mit 6 Ma% Füllgrad der MWNT verspritzt werden.

Dagegen ist der leichtfließende Fortron-Typ 0203B6 (PPS4) aber für die Spritzgussverarbeitung der MWNT-gefüllten PPS-Sandwichverbunde wesentlich besser geeignet.

Erreichte Schirmdämpfungen der gespritzten ABS-Sandwichverbunde und das Verhältnis des Dosiervolumens von Kern und Hülle werden in Abb. 30 dargestellt. Zur besseren Anpassung der Viskositäten der Schmelzen wurde der ABS-Kern beim Sandwichverbund ABSmo-5,8NT/ABS-30GF/ ABSmo-5,8NT mit 30 Ma% Glasfasern gefüllt.

Durch das Einbringen einer elektrisch isolierenden Kernsschicht (K_{iso}) in die elektrisch leitfähige Komponente (H_{el}), die dann die Hülle bildet, sinkt die Schirmdämpfung der $H_{el}/K_{iso}/H_{el}$ -Sandwichstrukturen gegenüber den 1K-Verbunden in Abb. 30 a, b und c ab.

Sandwichverbunde des Typs $H_{iso}/K_{el}/H_{iso}$ in Abb. 30c -d bestehen aus einem elektrisch leitfähigen Kern (K_{el}) und einer isolierenden Hülle (H_{iso}). Plattenförmige $H_{iso}/K_{el}/H_{iso}$ -Verbunde erreichen im Falle eines größeren Volumenanteils der elektrisch leitfähigen Komponente auch höhere Schirmdämpfungen als die $H_{el}/K_{iso}/H_{el}$ -Sandwichstrukturen.

Für schirmdämpfende Gehäusematerialien ist die Unterbrechung des elektrischen Stromflusses durch eine isolierende Mantelschicht der $H_{iso}/K_{el}/H_{iso}$ -Sandwichverbunde in Abb. 30 c-d

aber problematisch, weil die Mikrowellendurchlässigkeit der plattenförmigen Prüfkörpern bereits bei höheren Frequenzen im GHz-Bereich beträchtlich zunimmt.

Die höhere Mikrowellendurchlässigkeit der $H_{iso}/K_{el}/H_{iso}$ -Gehäuse ist dann auch die Ursache für den stärkeren Abfall der Schirmdämpfungen gegenüber den $H_{el}/K_{iso}/H_{el}$ -Einstellungen im Kapitel 5.3.3.

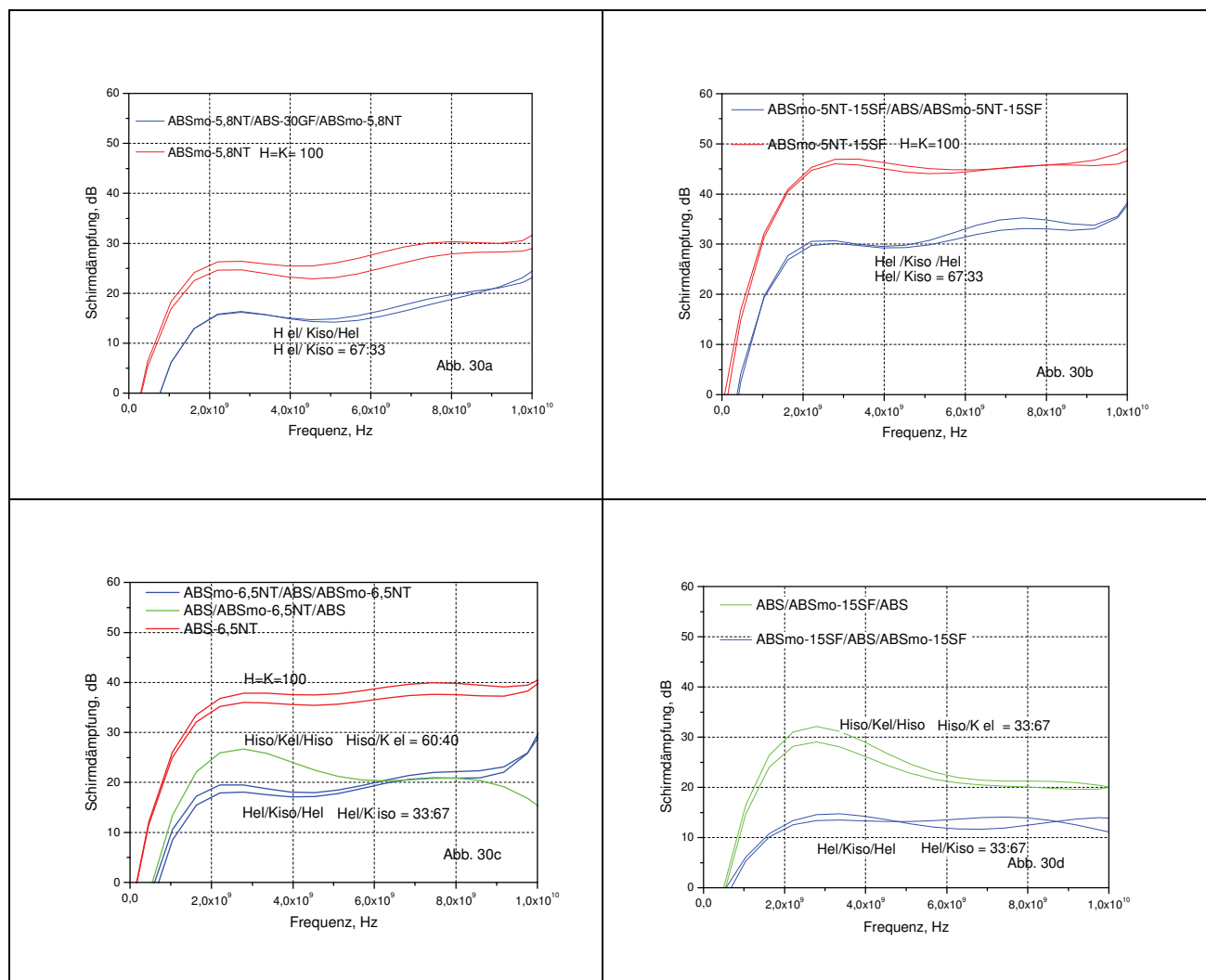


Abb. 30: Vergleich der Schirmdämpfungskurven von plattenförmigen ABS-MWNT-Sandwichverbunden. SE wurde üblicherweise an je 2 Platten einer Einstellung bestimmt.

Durch die Anwesenheit einer ungefüllten Kernkomponente in Sandwichstrukturen des Typs $H_{el}/K_{iso}/H_{el}$ kann bei nicht allzu starker Absenkung der Schirmdämpfung ein Teil des elektrisch leitfähigen Polymerkomposites eingespart werden.

Beim Sandwichverbund der Konfiguration $H_{el}/K_{iso}/H_{el}$ in Abb. 30 b ist die Schirmdämpfung gegenüber ABSmo-5NT-15SF durch den ABS-Kern (der 1/3 des Volumens des elektrisch leitfähigen Verbundes einnimmt) zwischen 1 bis 10 GHz um durchschnittlich 10 bis 15 dB abgesunken. Die Sandwichstruktur erreicht mit SE-Werten von 30 dB bis 35 dB aber noch ein mittleres Schirmdämpfungsniveau.

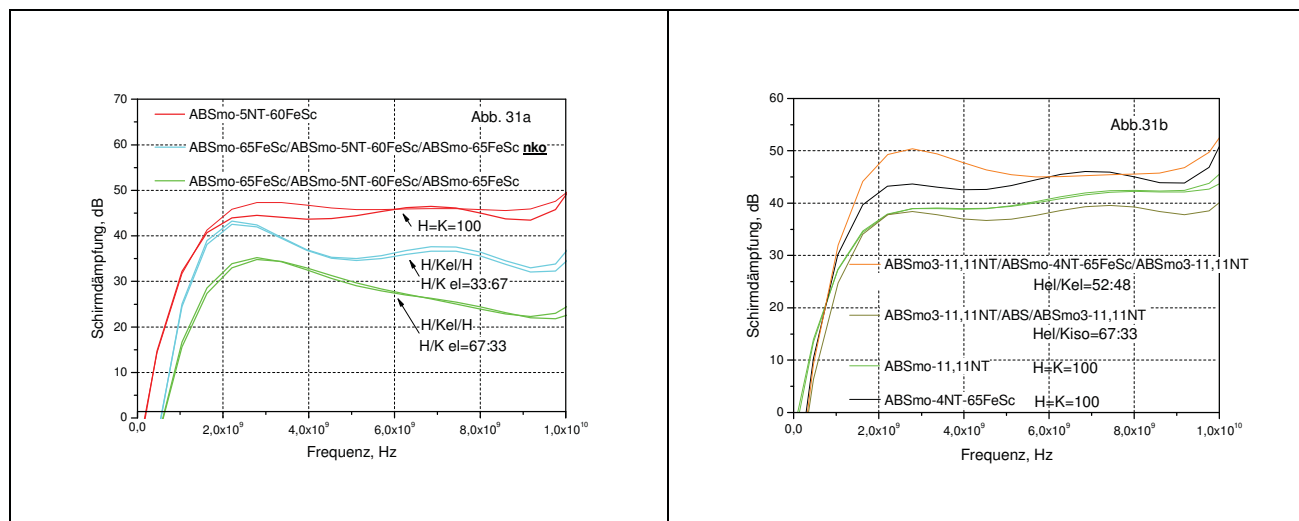


Abb. 31 a- b: Schirmdämpfungen von ABS-Sandwichstrukturen nach dem Einbringen eines Polymer-MWNT-Hybridkerns im Vergleich mit 1K-ABS-Verbunden

Untersuchungen an den Sandwichverbunden aus einem schirmdämpfenden Polymer-MWNT-Kern und einer hochgefüllten äußeren Polymerschicht konnte wegen des starken Viskositätsanstiegs der MWNT-haltigen Schmelzen zunächst nur an plattenförmigen Bauteilen mit kleinen Fließwegen durchgeführt werden.

Die gemessenen Schirmdämpfungen der weichmagnetisch gefüllten Verbundstrukturen mit einem MWNT/Fe-gefüllten Kern und einer Polymer-Fe-Hülle sind in Abb. 31 a dargestellt.

Beim Sandwichspritzguss der Sandwichstruktur ABSmo-65FeSc/ABSmo-5NT-60FeSc/ABSmo-65FeSc konnte die Größe des schirmdämpfenden Kerns durch das Öffnen und Schließen von zwei Nebenkavitäten im Plattenwerkzeug variiert werden. Bei Verwendung offener Nebenkavitäten wurde das Volumen des Kerns im ABSmo-65FeSc/ABSmo-5NT-60FeSc/ABSmo-65FeSc nahezu verdoppelt. Dadurch steigt die Schirmdämpfung des Sandwichverbundes in Abb. 31a (nko=Nebenkavität offen) an.

Die Schirmdämpfung wurde je nach Volumengehalt der schirmdämpfenden Komponente in den Sandwichstrukturen gegenüber dem 1K-Verbund ABSmo-5NT-60FeSc in Abb. 31a bei 33 Vol% des Kerns um ca. 20 dB und bei 67 Vol% aber nur um 10 dB reduziert.

Im vorliegenden Forschungsprojekt wurden auch Sandwichstrukturen mit elektrisch leitfähigen und schirmdämpfenden Polymerkompositen in Kern und Hülle der Verbunde untersucht.

Für den Spritzguss von Sandwichverbunden des Typs $H_{el}/K_{el}/H_{el}$ musste die Fließfähigkeit der Polymer-MWNT-Schmelzen aber verbessert werden.

Die Schirmdämpfung des Sandwichverbundes ABSmo3-11,11NT/ABS-4NT-65FeSc/ABSmo3-11,11NT in Abb. 31 b ist im Frequenzbereich von 1 bis 10 GHz überwiegend höher als bei den 1K-Einstellungen ABSmo-11,11NT und ABSmo-4NT-65NT. Demnach kann durch den Einsatz von zwei hochschirmdämpfenden Polymer-MWNT-Kompositen in Kern und Hülle einer Sandwichstruktur die Schirmwirkung gegenüber den 1K-Verbunden der Einzelschichten angehoben werden.

Nachfolgend werden die Schirmdämpfungseigenschaften von Sandwichverbunden aus einer weichen und flexiblen Polymerhülle und einem harten Kern betrachtet.

Durch eine flexible MWNT-gefüllte Polymerhülle der Sandwichstrukturen sollte der elektrische Kontakt zwischen Gehäuseunterteil und Deckel verbessert und dadurch die Schirmdämpfung der Gehäuse erhöht werden.

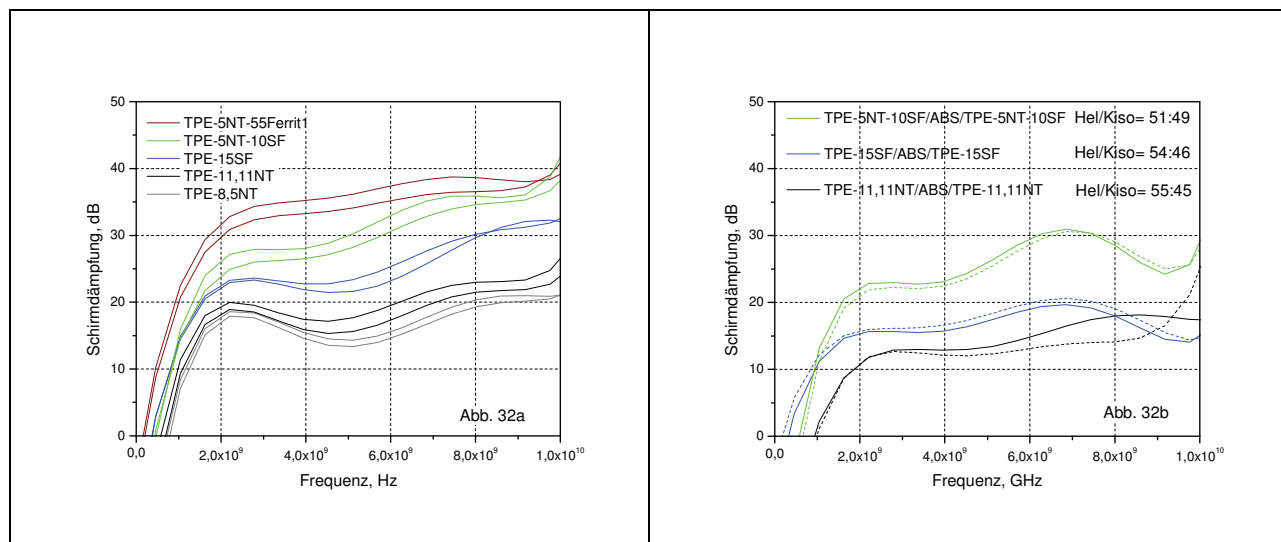


Abb. 32 a- b: Vergleich der Schirmdämpfungen von Weich/Hart-Sandwichstrukturen aus einer elektrisch leitfähigen TPE-Hülle und einem isolierenden ABS-Kern mit 1K-TPE-Verbunden

Erwartungsgemäß wird die Schirmdämpfung der Weich/Hart-Sandwichverbunde in Anwesenheit der elektrisch isolierenden ABS-Kernkomponente gegenüber den 1K-Verbunden auch abgesenkt.

Aufgrund der insgesamt geringeren Schirmwirkung der einschichtigen TPE-MWNT-Komposite und -Hybride liegen die Schirmdämpfungen der Weich/Hart-Strukturen in Abb. 32 b noch etwas niedriger als bei den ABS-Sandwichverbunden.

Der Weich/Hart-Sandwichverbund TPE-5NT-10SF/ABS/TPE-5NT-10SF in Abb. 32 b erreicht etwa das Schirmdämpfungsniveau des 1K-Verbundes TPE-15SF in Abb. 32 a. Die Materialkosten dieses Sandwichverbundes liegen gegenüber dem einschichtigen TPE-5NT-10SF und reinen stahlfasergefüllten TPE-Komposit dann deutlich niedriger.

Bei Sandwichstrukturen aus einer elektrisch leitfähigen Hülle und einem magnetisch gefüllten Polymerkern ohne MWNT-Additiv wurde gegenüber Verbunden mit einem isolierenden Polymerkern bei vergleichbaren Volumenanteilen der Schichten häufig eine Verringerung der Schirmdämpfung sichtbar. Dieser Effekt ist zunächst überraschend, weil die Schirmdämpfung bei den 2K-Verbunden aus einer schirmdämpfenden und einer isolierenden magnetischen Schicht in Kapitel 5.2.2 im Hochfrequenzbereich zugenommen hatte.

Durch den weichmagnetisch gefüllten Polymerkern in der Verbundstruktur muss der Absorptionsteil der Schirmdämpfung des Sandwichverbundes ansteigen. Die Schirmwirkung der Sandwichverbunde des Typs $H_{el}/K_{iso}/H_{el}$ ist allerdings höher als bei den $H_{el}/K_{magn}/H_{el}$ -Verbunden.

Die Verringerung der Schirmdämpfung der $H_{el}/K_{magn}/H_{el}$ -Sandwichstrukturen gegenüber den $H_{el}/K_{iso}/H_{el}$ -Einstellungen trotz der höheren Mikrowellenabsorption des weichmagnetisch gefüllten Kerns kann durch eine vergleichsweise stärkere Abnahme der Mehrfachreflexionen der Verbunde erklärt werden.

Nach dem Einbringen elektrisch isolierender Zwischenschichtlagen in mehrschichtige schirmende Verbundstrukturen aus Buckypaper konnten Park und Liang [5] einen Anstieg der Schirmdämpfung beobachten, was mit der stärkeren Abschwächung der elektromagnetischen Wellen durch Mehrfachreflexion begründet wurde. Die dabei eingesetzten isolierenden PE-Schichten wirken gegenüber den Mikrowellen aber kaum absorbierend.

Allerdings können Mehrfachreflexionseffekte beim Anstieg des Absorptionsanteils der Schirmdämpfung auf ($SE_{\text{Absorption}}$ -)Werte ≥ 10 dB nicht mehr zur Gesamtschirmdämpfung einer Verbundstruktur beitragen [6].

Die höhere Schirmdämpfung der Sandwichverbunde des Typs $H_{\text{el}}/K_{\text{iso}}/H_{\text{el}}$ gegenüber $H_{\text{el}}/K_{\text{magn}}/H_{\text{el}}$ wird anhand der Schirmdämpfungskurven in Abbildung 33 sichtbar.

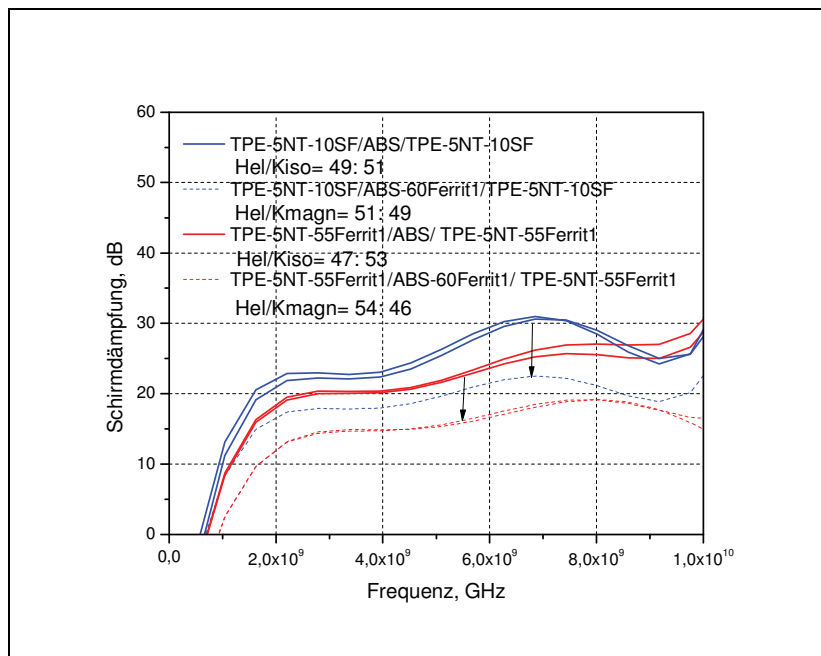


Abb. 33: Absenkung der Schirmdämpfung von Weich/Hart-Sandwichverbunden bei der Substitution des ungefüllten ABS-Kerns durch ein weichmagnetisch gefülltes ABS. Die Volumina der Komponenten in Hülle und Kern der Sandwichstrukturen sind etwa vergleichbar.

Bei den PPS-Sandwichverbunden wurde beim Einsatz eines PPS-Ferrit-Komposites anstelle von PPS-Glasfasern im Kern ab 5 GHz auch eine geringfügige Abnahme der Schirmdämpfung beobachtet.

Durch die Kombination von zwei hochschirmdämpfenden Polymerkompositen in Kern und Hülle einer Weich/Hart-Sandwichstruktur nimmt die Schirmwirkung gegenüber den 1K-Verbunden aber merklich zu. Dieser Effekt wird durch die dargestellten Schirmdämpfungskurven in Abbildung 14A im Anhang belegt.

Bei dem 3,5 mm dicken Sandwichverbund TPE-5NT-10SF/ABSmo3-5NT-55Ferrit1/TPE-5NT-10SF des Typs $H_{\text{el}}/K_{\text{el}}/H_{\text{el}}$ in Abb. 14A wurde gegenüber den 4 mm dicken 1K-Schichten eine vergleichbare und z. T. sogar eine höhere Schirmdämpfung erreicht.

Nachteilig muss aber die ungleichmäßige Ausbildung der gefüllten ABS-Schicht im Inneren der TPE-5NT-10SF/ABSmo3-5NT-55Ferrit1/TPE-5NT-10SF –Sandwichplatte sowie der beobachtete Durchbruch des Kerns bewertet werden, weshalb spritzgegossene Gehäuseteile dieser Einstellung bisher auch keine befriedigende Bauteilqualität liefern.

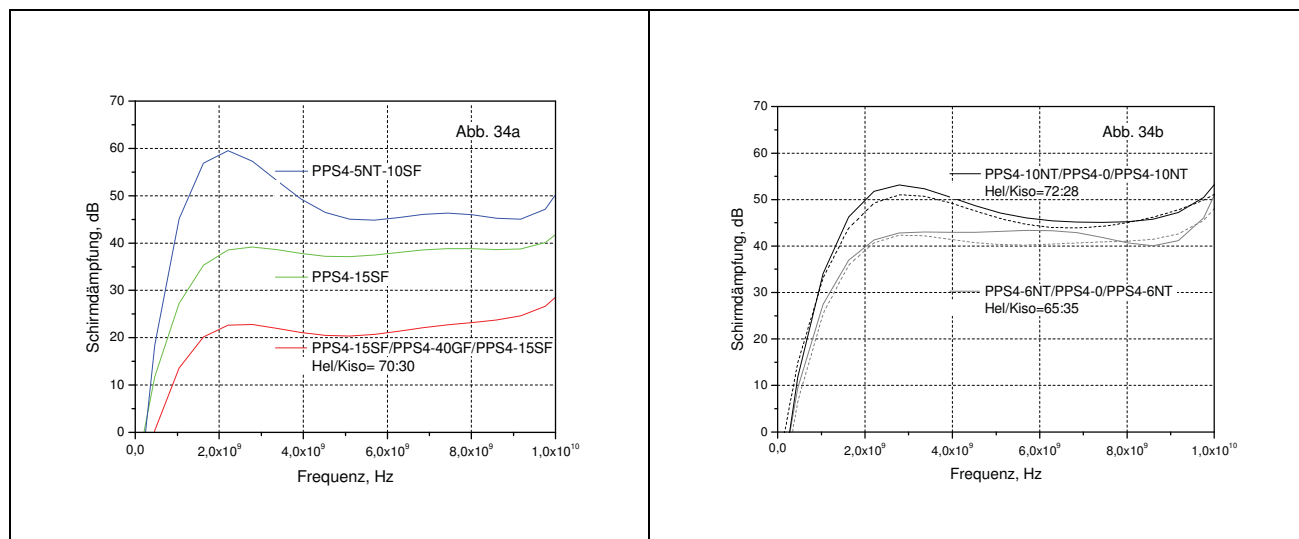


Abb. 34: Vergleich der Schirmdämpfungen von plattenförmigen PPS- Sandwichstrukturen mit 1K-Verbunden, a) stahlfaserhaltige Einstellungen und b) MWNT-haltige Sandwichverbunde

Die Schirmdämpfung von PPS-Sandwichstrukturen des Typ $H_{el}/K_{iso}/H_{el}$ wird beim Einbringen des elektrisch isolierenden Kerns infolge der geringeren Konzentration der schirmdämpfenden Komponente gegenüber den 1K-PPS-Verbunden abgesenkt.

Der Sandwichverbund PPS4-6NT/PPS4-0/PPS4-6NT mit der Polymer-MWNT-Hülle in Abb. 34 b verfügt bei vergleichbaren Volumenverhältnissen $H_{el}:K_{iso}$ über eine höhere Schirmdämpfung als der Sandwichverbund PPS4-15SF/PPS4-0/PPS4-15SF in Abb. 34 a, der eine stahlfasergefüllte Mantelschicht enthält.

Das Schirmdämpfungsniveau der Sandwichstruktur PPS4-6NT/PPS4-0/PPS4-6NT liegt noch etwas oberhalb des 1K-Verbundes PPS4-15SF in Abb. 34 a, wohingegen der Sandwichverbund mit der PPS4-10NT-Hülle mit einem elektrisch isolierenden PPS-Kerns ($K_{iso}=28\text{Vol}\%$) im Hochfrequenzbereich ab 4GHz etwa die Schirmdämpfung des 1K-Hybridverbundes PPS4-5SF-10NT erreicht.

Anhand der vorliegenden Ergebnissen kann resümiert werden, dass die Schirmdämpfung bei Hart/Hart- und Hart/Weich-Sandwichstrukturen des Verbundtyps $H_{el}/K_{iso}/H_{el}$ mit einer elektrisch leitfähigen Hülle und einem isolierenden Polymerkern gegenüber entsprechend zusammengesetzten einschichtigen Polymerverbunden stets abnimmt.

Interessant sind $H_{el}/K_{iso}/H_{el}$ - Sandwichstrukturen bei denen eine höher schirmende und kostengünstigere Polymer-MWNT-Kompositschicht anstelle der Polymer-Stahlfaser-Hülle eingesetzt wird.

Im Falle der PPS-Sandwichstruktur PPS4-6NT/PPS4-0/PPS4-6NT können mit nur 6 Ma% Füllgrad der MWNT-Komponente in der Polymerhülle im HF-Bereich Schirmdämpfungswerte von mehr als 40 dB generiert werden. Dieses ermöglicht eine Kostenabsenkung gegenüber stahlfaserhaltigen Sandwichverbunden und auch 1K-Verbunden mit einer reinen Stahlfaserfüllung. Wegen des hohen Preises der PPS-Matrix müßte entsprechend der Bauteilkostenberechnung im Kapitel 8.4 in die Kernschicht dieses Sandwichsystems aber auch ein PPS-Glasfaserverbund eingearbeitet werden.

Die Schirmdämpfung des Weich/Hart-Sandwichverbundes TPE-5NT-10SF/ABS/TPE-5NT-10SF in Abb. 32 b erreicht im Hochfrequenzbereich mit Werten von 20 bis 30 dB noch ein interessantes Niveau, wobei die äußere Hülle flexible Eigenschaften aufweist.

Durch die Applikation von zwei schirmenden Polymer-MWNT-Kompositen in Kern und Hülle einer Sandwichstruktur des Typs $H_{el}/K_{el}/H_{el}$ nimmt die Schirmdämpfung gegenüber den

1K-Verbunden der Einzelschichten überwiegend zu. Im Falle des TPE-5NT-10SF/ABSmO3-5NT-55Ferrit1/TPE-5NT-10SF Sandwichverbundes ist gegenüber den 1K-Einstellungen sogar eine Verringerung der Schichtdicke denkbar. Die Qualität dieses Sandwichverbundes müsste aber noch bezüglich der Fließfähigkeit der Kernkomponente verbessert werden.

5.3.2 Reflexionsdämpfungsmessungen an Sandwichverbunden

Bei den schirmdämpfenden Sandwichverbunden wird zum Teil auch ein erheblicher Anstieg der Reflexionsdämpfung beobachtet, wobei die Reflexionsdämpfungsmaxima je nach der Zusammensetzung der Sandwichstruktur in den höherfrequenten Bereich verschoben sind.

Während die schirmdämpfenden einschichtigen Komposite ABSmo-11,11NT und TPE-5NT-10SF in Abb. 35a bei einer Reflexionsdämpfung unterhalb 1dB nahezu die gesamte eingestrahlte Energie reflektieren und daher keine absorbierende Eigenschaften aufweisen, wird beim Sandwichverbund des Typs $H_{el}/K_{iso}/H_{el}$ mit der äußeren TPE-5NT-10SF-Schicht bei 2000 MHz in Abb. 35a eine leichte Zunahme und im Falle der TPE-11,11NT-Hülle oberhalb 3000 MHz ein stärkerer Anstieg der Reflexionsdämpfung sichtbar.

Relativ hoch ist bereits die Reflexionsdämpfung des einschichtigen TPE-15SF in Abb. 35 a, das aber nur eine mittelmäßige Schirmdämpfung aufweist.

Das Maximum der Reflexionsdämpfung nimmt bei der Sandwichstruktur TPE-15SF/ABS/TPE-15SF gegenüber dem 1K-Verbund in Abb. 35b zu und wird etwa um 1500 bis 2000 MHz in den höherfrequenten Bereich verschoben.

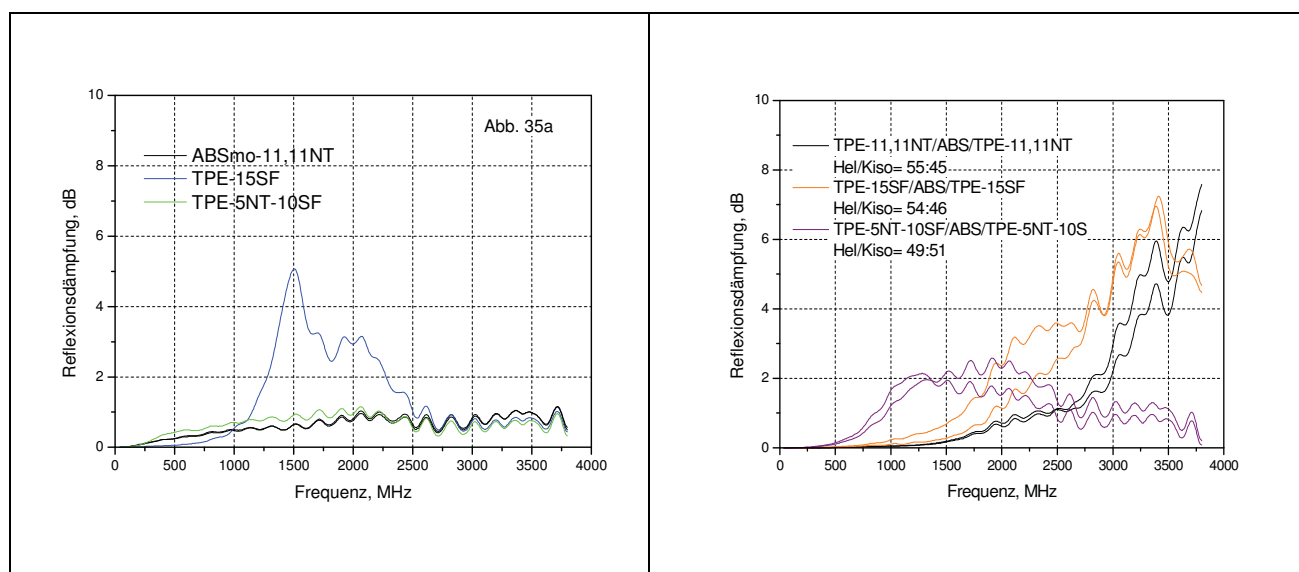


Abb. 35a -b: Vergleich der Reflexionsdämpfungen von einschichtigen Polymerkompositen und Sandwichverbunden

Beim Vergleich der Reflexionsdämpfungen in Abb. 35 b zeigt der Sandwichverbund TPE-15SF/ABS/TPE-15SF mit zunehmender Frequenz einen geringeren Anstieg der Mikrowellenabsorption als TPE-11,11NT/ABS/TPE-11,11NT. Das Absorptionsmaximum des letzteren Verbundes liegt offenbar außerhalb des Frequenzbereichs des Koaxialmessverfahrens > 3800 MHz.

Die Reflexionsdämpfung der $H_{el}/K_{iso}/H_{el}$ -Sandwichverbunde und damit die Absorption steigt bei vergleichbaren Volumenanteilen von Kern und Hülle in Abb. 35 b wie folgt an:

TPE-5NT-10SF/ABS/TPE-5-NT-10SF < TPE-15SF/ABS/TPE-15SF < TPE-11,11NT/ABS/TPE-11,11NT.

Die Schirmdämpfung der Sandwichverbunde in Abb. 32b nimmt aber in umgekehrter Reihenfolge wieder ab, was durch die Gegenläufigkeit des Reflexions- und Absorptionsanteils von SE erklärbar ist [21].

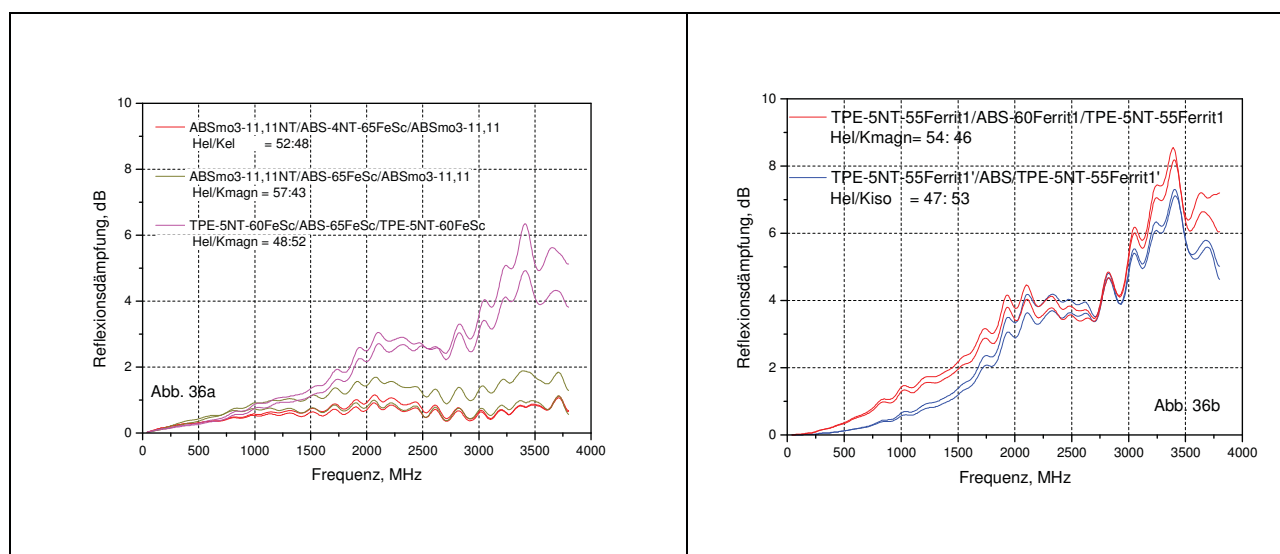


Abb. 36a -b: Reflexionsdämpfungen von Sandwichverbunden des Typs $H_{el}/K_{mag}/H_{el}$, $H_{el}/K_{iso}/H_{el}$ und $H_{el}/K_{el}/H_{el}$

Die unterschiedliche Beeinflussung der Reflexionsdämpfung beim Einsatz eines weichmagnetischen und absorbierenden Kerns aus ABSmo-65FeSc in $H_{el}/K_{mag}/H_{el}$ -Sandwichstrukturen mit einer ABSmo-11,11NT- und TPE-5NT-60FeSc-Hülle in Abb. 36 a erschien zunächst widersprüchlich, weil die Reflexionsdämpfung nur beim Sandwichverbund TPE-5NT-60FeSc/ABSmo-65FeSc/TPE-5NT-60FeSc ansteigt.

Vermutlich kann im $H_{el}/K_{mag}/H_{el}$ -Verbund durch eine Hülle aus ABSmo-11,11NT gegenüber einer äußeren TPE-5NT-60FeSc-Schicht ein höherer Anteil der eingestrahnten Mikrowellenenergie reflektiert werden, so dass nur noch ein geringer Teil der Strahlung den absorbierenden Kern erreicht.

Die höhere Schirmdämpfung der einschichtigen ABS-MWNT-Komposite in Abb. 31 b gegenüber den TPE-MWNT-Einstellungen in Abb. 32 a deutet auch auf ein höheres Mikrowellenreflexionsvermögen der ABS-MWNT-Hülle hin.

Der Sandwichverbund ABSmo3-11,11NT/ABS-4NT-65FeSc/ ABSmo3-11,11 des Typs $H_{el}/K_{el}/H_{el}$, der im Kern und Hülle zwei unterschiedlich schirmdämpfende bzw. elektrisch leitfähige Komposite enthält, zeigt im untersuchten Frequenzbereich von 40 bis 3800 MHz in Abb. 36a nur noch ein sehr geringes Mikrowellenabsorptionsvermögen, da die Reflexionsdämpfung noch unterhalb 1dB liegt.

Das geringe Absorptionsvermögen der Sandwichstruktur ABSmo3-11,11NT/ABS-4NT-65FeSc/ ABSmo3-11,11NT korreliert mit dem hohen Schirmdämpfungsniveaus des Verbundes in Abb. 31b.

Von den untersuchten zwei- und dreischichtigen Verbunden im Projekt konnte im Falle der Sandwichstruktur TPE-5NT-55Ferrit1/ABS-60Ferrit1/TPE-5NT-55Ferrit1 mit 8 dB zwischen 3 bis 3,5 GHz bisher die höchste Reflexionsdämpfung gemessen werden. Entsprechend Abb. 33 ist die Schirmdämpfung des Sandwichverbundes aber nur noch zwischen 15 bis 20 dB angesiedelt.

Ähnlich wie bei den einschichtigen Polymer-MWNT-Kompositen in Abb. 8A im Anhang konnte bei den untersuchten Sandwichverbunden des Typs $H_{el}/K_{el}/H_{el}$, $H_{el}/K_{mag}/H_{el}$ und $H_{el}/K_{iso}/H_{el}$ im Frequenzbereich von 1 bis 3,8 GHz auch ein inverses Verhalten von Schirmdämpfung und Mikrowellenabsorptionsvermögen nachgewiesen werden. Die Sandwichverbunde können aber im Gegensatz zu den einschichtigen Polymersystemen bei einem mittleren Niveau der Schirmdämpfung auch noch mit Mikrowellen-absorbierenden Eigenschaften ausgestattet werden.

5.3.3 Schirmdämpfungsmessungen an Sandwichgehäusen im Absorberraum

Zur Bewertung der Abschirmung der Gehäuse werden nachfolgend sowohl die Schirmdämpfungen spezieller Sandwichstrukturen untereinander als auch mit SE der einschichtigen Referenzproben verglichen.

Die Schirmdämpfung der Gehäuse wird sehr stark durch Konzentrationsunterschiede der Füllstoffe in den Ecken und Kanten der gespritzten Halbzeuge aber auch durch Leckagen der Gehäusewand beim Einbringen der Sendeantenne beeinflusst.

Deshalb wird die Schirmdämpfung der Gehäuse im Vergleich zu den Platten stärker durch Dämpfungseinbrüche und Interferenzen beeinflusst.

Das Sandwichgehäuse des Typs $H_{iso}/K_{el}/H_{iso}$ in Abb. 37 a mit einem elektrisch leitfähigen und schirmenden Kern und einer isolierenden Hülle erreicht trotz des etwa 2-fach höheren Volumenanteils der elektrisch leitfähigen Komponente nicht das Schirmdämpfungsniveau der $H_{el}/K_{iso}/H_{el}$ -Sandwichstruktur. Lediglich in einem kleinen Frequenzbereich liegt die Schirmdämpfung des $H_{iso}/K_{el}/H_{iso}$ -Gehäuses höher.

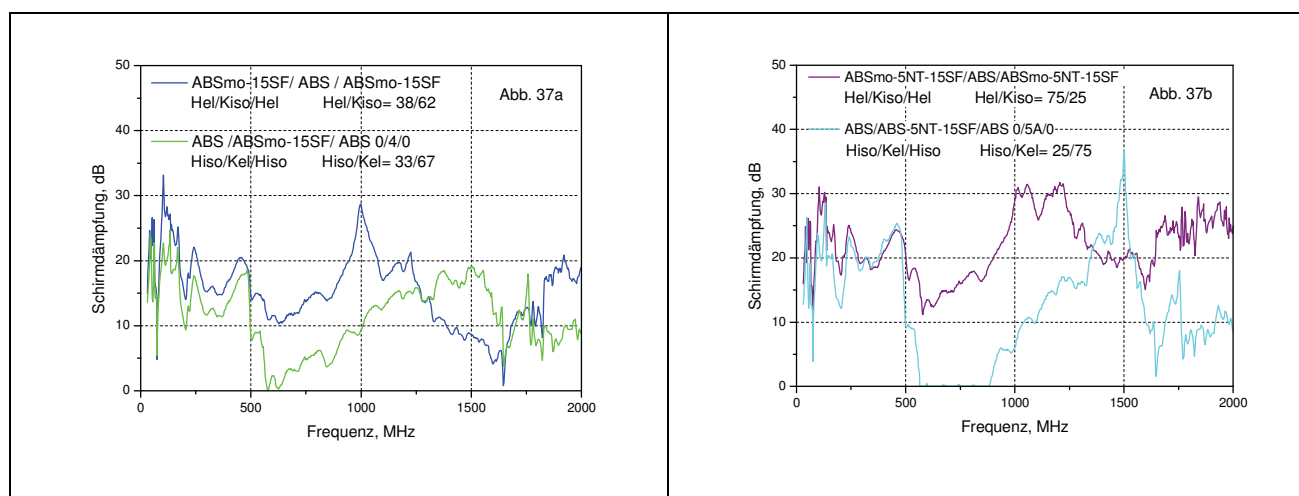


Abb. 37 a-b : Vergleich der Schirmdämpfungen von Sandwichgehäusen des Typs $H_{iso}/K_{el}/H_{iso}$ mit $H_{el}/K_{iso}/H_{el}$

Das $H_{el}/K_{iso}/H_{el}$ -Sandwichgehäuse aus ABSmo-5NT-15SF/ABS/ABSmo-5NT-15SF in Abb. 37 b schirmt ebenfalls besser als die $H_{iso}/K_{el}/H_{iso}$ -Variante. Die Volumenanteile der elektrisch leitfähigen Komponente sind in den Sandwichgehäusen $H_{iso}/K_{el}/H_{iso}$ mit $H_{iso}/K_{el}=25:75$ und beim Typ $H_{el}/K_{iso}/H_{el}$ mit $H_{el}/K_{iso}=75:25$ gleich.

Durch die fehlende elektrische Kontaktierung zwischen den elektrisch isolierenden Oberflächenschichten von Deckel und Gehäuseunterteil der $H_{iso}/K_{el}/H_{iso}$ Sandwichgehäuse nimmt die Schirmdämpfung im Vergleich zu SE der plattenförmigen Verbunden besonders stark ab. Deshalb ist die Schirmwirkung der Sandwichgehäuse des Typs $H_{el}/K_{iso}/H_{el}$ allgemein höher,

was auch bei Schirmdämpfungsmessungen von Mennig und Roth [9] an stahlfasergefüllten ABS-Sandwichgehäusen festgestellt wurde.

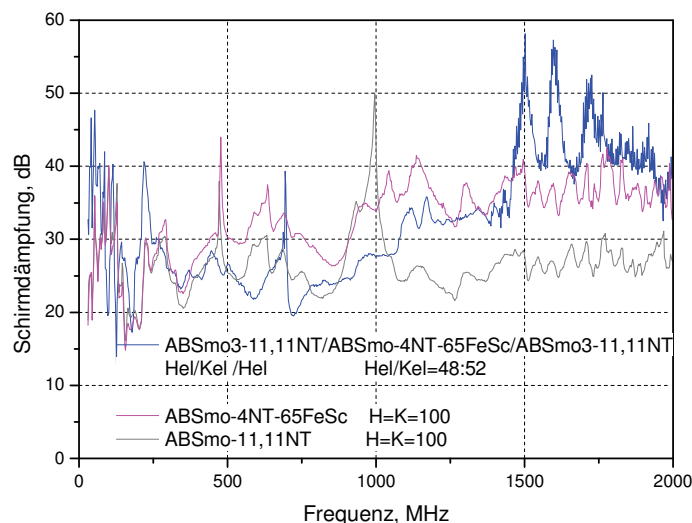


Abb. 38. Sandwichgehäuse des Typs $H_{el}/K_{el}/H_{el}$ aus ABSmo3-11,11NT/ABSmo-4NT-65FeSc/ABSmo3-11,11NT im Vergleich mit den entsprechenden 1K-ABS-Gehäusen

Trotz starker Interferenzen und Dämpfungseinbrüchen der Messkurven der Gehäuse in Abb. 38 konnte die beobachtete Zunahme der Schirmdämpfung des $H_{el}/K_{el}/H_{el}$ -Sandwichverbundes in Abb. 31 b gegenüber den einschichtigen Referenzproben auch im Absorberraum nachgewiesen werden.

Die Schirmdämpfung des Sandwichgehäuses aus ABSmo3-11,11NT/ABSmo-4NT-65FeSc/ABSmo3-11,11NT steigt gegenüber dem 1K-Gehäuse des ABSmo-11,11NT oberhalb 1000 MHz und beim ABSmo-4NT-65FeSc aber erst ab 1500 MHz an.

Beim Vergleich der Schirmdämpfungskurven der plattenförmigen Verbunde in Abb. 31 b wird SE der Sandwichstruktur bereits ab 1000 MHz angehoben.

Übereinstimmend mit den Ergebnisse an den Platten in Abb. 32 b kann bei dem Hart/Weich-Sandwichgehäuse aus TPE-5NT-10SF/ABS/TPE-5NT-10SF in Abb. 39b bei vergleichbaren Volumenanteilen der elektrisch leitfähigen Komponente gegenüber TPE-15SF/ABS/TPE-15SF auch eine höhere Schirmdämpfung nachgewiesen werden.

Das Schirmdämpfungsniveau des Hart/Weich-Sandwichgehäuses mit der TPE-5NT-10SF-Hülle liegt nur geringfügig unter SE des einschichtigen TPE-15SF-Gehäuses in Abb. 39a-b.

Das Gehäuse des Typs $H_{el}/K_{iso}/H_{el}$ mit einer Hülle aus PPS4-5NT-10SF und einem PPS-Kern (der Matrix PPS4) in Abb. 40b erreicht eine wesentlich höhere Schirmdämpfung als die Sandwichstruktur PPS4-15SF/PPS4/PPS4-15SF und allgemein auch ein höheres Schirmdämpfungsniveau als das einschichtige PPS4-15SF-Gehäuse in Abb. 40a.

Von Interesse ist auch die hohe Schirmdämpfung der Sandwichgehäuse mit einem isolierenden PPS-Kern und einer elektrisch leitfähigen PPS-MWNT-Hülle in Abb. 41.

Im untersuchten Frequenzbereich erreichen diese Sandwichgehäuse entweder ein ähnliches und zum Teil auch ein höheres Schirmdämpfungsniveau als das einschichtige PPS4-15SF-Referenzgehäuse.

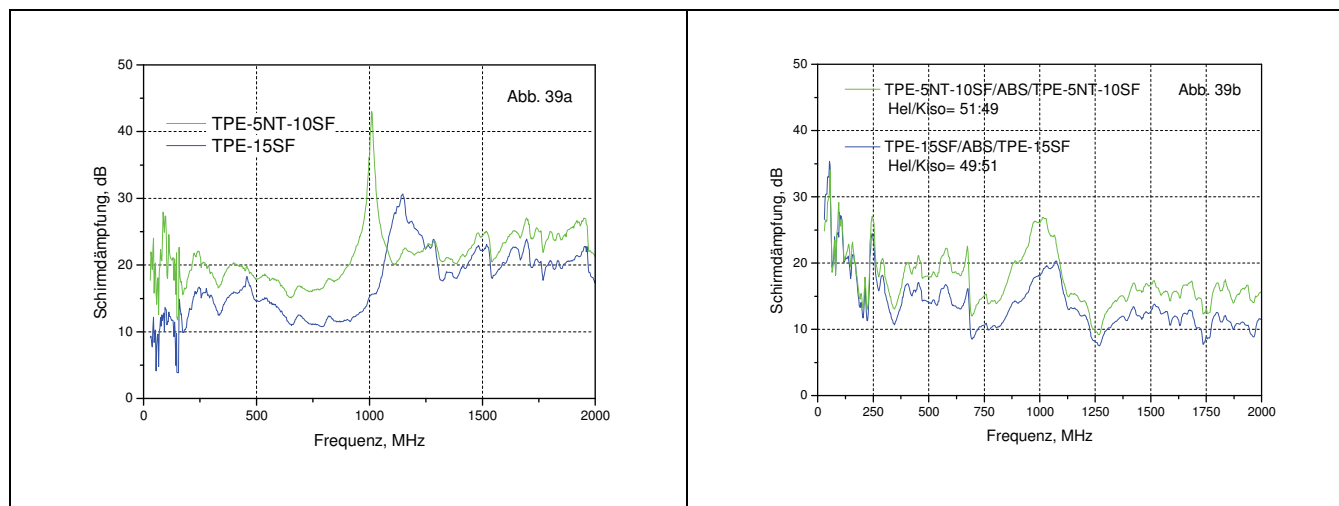


Abb. 39 a-b : Vergleich der Schirmdämpfungen von Hart/Weich-Sandwichgehäusen des Typs mit $H_{el}/K_{iso}/H_{el}$ (b) mit einschichtigen TPE- Gehäusen (a)

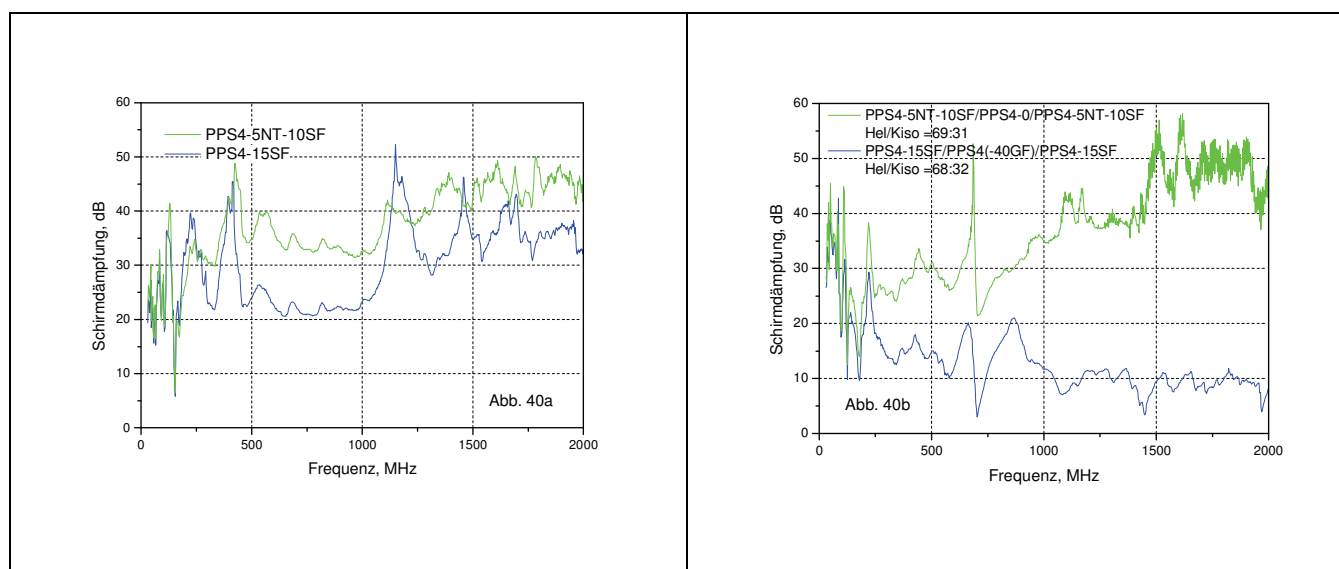


Abb. 40a-b: Vergleich der Schirmdämpfungen von einschichtigen Gehäusen aus PPS4-15SF und PPS4-5NT-10SF (a) mit entsprechend zusammengesetzten Sandwichgehäusen des Typs $H_{el}/K_{iso}/H_{el}$ (b)

Trotz steigender MWNT-Gehalt der Sandwichgehäuse kann die Schirmdämpfung aufgrund der starken Abhängigkeit der Mikrowellendurchlässigkeit von der elektrischen Kontaktierung zwischen den Gehäuseteilen und im Falle einer geringeren Abdichtung des Empfangsantenne-/Gehäuse-Versuchsaufbaus sogar abnehmen. In Abb. 41 erreicht die PPS-MWNT/PPS/PPS-MWNT- Sandwichstruktur mit 6 Ma% der Kohlenstoff-Nanoröhren in der Hülle zum Teil eine höhere Schirmdämpfung als mit 10 Ma%.

Aus den vorliegenden Ergebnissen kann der Schluss gezogen werden, dass Sandwichgehäuse des Typs $H_{iso}/K_{el}/H_{iso}$ mit einem elektrisch leitfähigen Kern und einer ungefüllten Hülle bei den Messungen im Absorberraum weder bei gleichem noch bei einem deutlich höheren Volumengehalt der elektrisch leitfähigen Komponente die Schirmdämpfung entsprechender $H_{el}/K_{iso}/H_{el}$ -Einstellungen erreichen können.

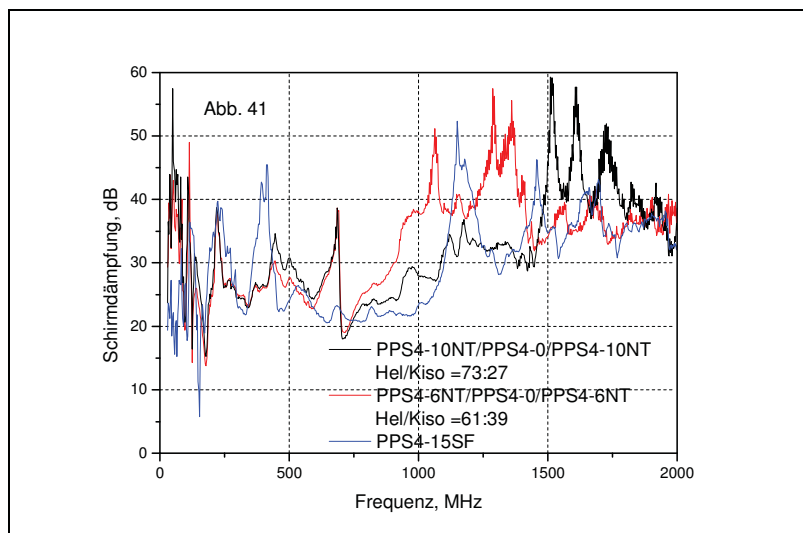


Abb. 41: Schirmdämpfungen von Sandwichgehäusen des Typs $H_{el}/K_{iso}/H_{el}$ mit einer PPS-MWNT- Hülle im Vergleich mit SE eines einschichtigen PPS4-15SF -Gehäuses

Durch die elektrisch isolierende Oberfläche von Gehäuseunterteil und Deckel steigt die Mikrowellendurchlässigkeit bei der $H_{iso}/K_{el}/H_{iso}$ -Sandwichkonfiguration stark an.

Die isolierende Hülle der plattenförmigen Verbunde des Typs $H_{iso}/K_{el}/H_{iso}$ wirkt sich bei den Untersuchungen in der ALTRAN-Messkammer aber kaum auf die Schirmdämpfung der Sandwichverbunde aus.

Die Schirmwirkung der plattenförmigen Sandwichverbunde hängt im Gegensatz zu den Sandwichgehäusen also viel stärker vom Volumengehalt der enthaltenen elektrisch leitfähigen und schirmdämpfenden Schichten ab.

Eine Abnahme der Schirmdämpfung der plattenförmigen Sandwichverbunde gegenüber den einschichtigen Systemen oder die höhere Schirmwirkung einer Sandwichstruktur mit einer bestimmten Füllung (mit MWNT und/oder mit weichmagnetischen Additiven) der Schichten sind aber tendenziell auch bei den Sandwichgehäusen zu beobachten.

$H_{el}/K_{iso}/H_{el}$ -Sandwichgehäuse mit einem schirmdämpfenden Polymer-MWNT-Komposit oder Polymer-MWNT-Hybrid in der Hülle übertreffen häufig die Schirmdämpfungen einschichtiger Polymer-Stahlfaser-Einstellungen.

Ursache für die stärkere Absenkung der Schirmdämpfung bei einschichtigen Polymer-Stahlfaser-Gehäusen oder bei den $H_{el}/K_{iso}/H_{el}$ -Sandwichstrukturen mit einer Stahlfaserfüllung in der Hülle ist die hohe Separationsneigung der Stahlfaserkomponente in den Ecken und Kanten der komplex geformten Kunststoffbauteile nach dem Spritzguss, über die bereits im Abschlußbericht des BMWi-Projektes IW 082096 [4] am Beispiel von PBT-SF-Gehäusen berichtet wurde.

5.4 Untersuchungen der Wärmeleitfähigkeit an schirmdämpfenden Polymerverbunden

5.4.1 Wärmeleitfähigkeiten einschichtiger MWNT-haltiger Polymerkomposite

Zunächst werden die erreichten Wärmeleitfähigkeiten λ der einschichtigen Polymer-MWNT-Komposite und -Hybride betrachtet, für deren Herstellung jeweils die Kunststoffe ABS, PPS oder ein thermoplastisches SEBS-Elastomer eingesetzt wurden.

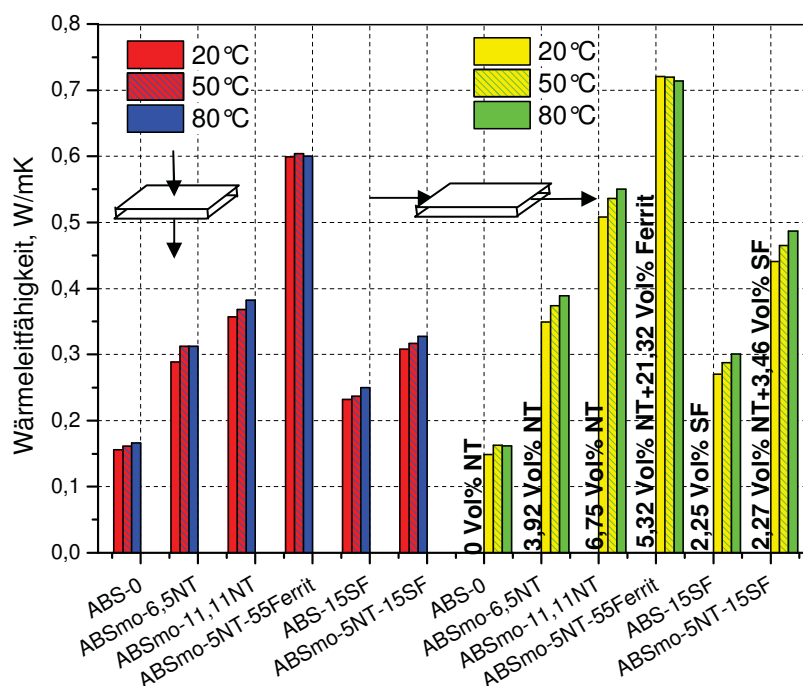


Abb. 42: Wärmeleitfähigkeiten von ABS-MWNT-Kompositen und -Hybriden

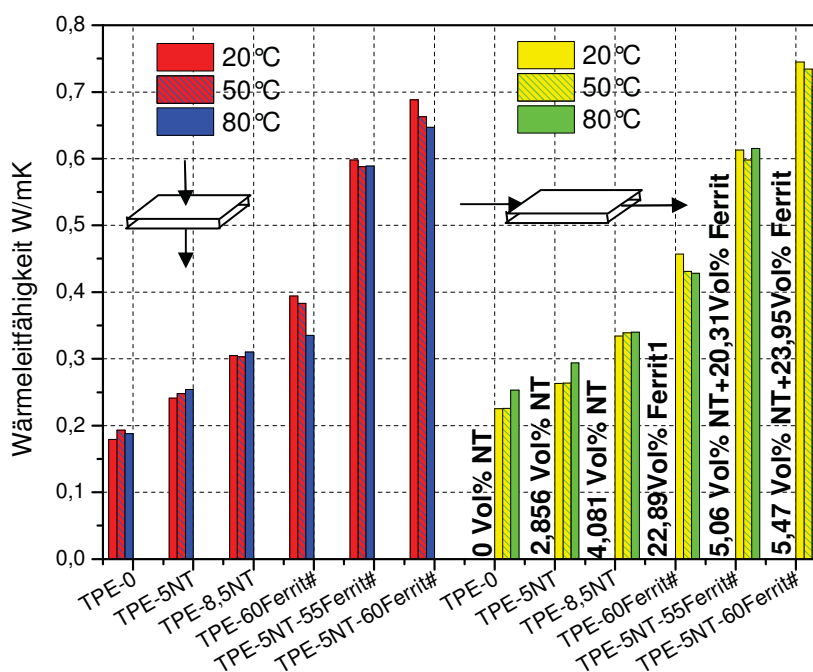


Abb. 43: Wärmeleitfähigkeiten von TPE-MWNT-Kompositen und -Hybriden

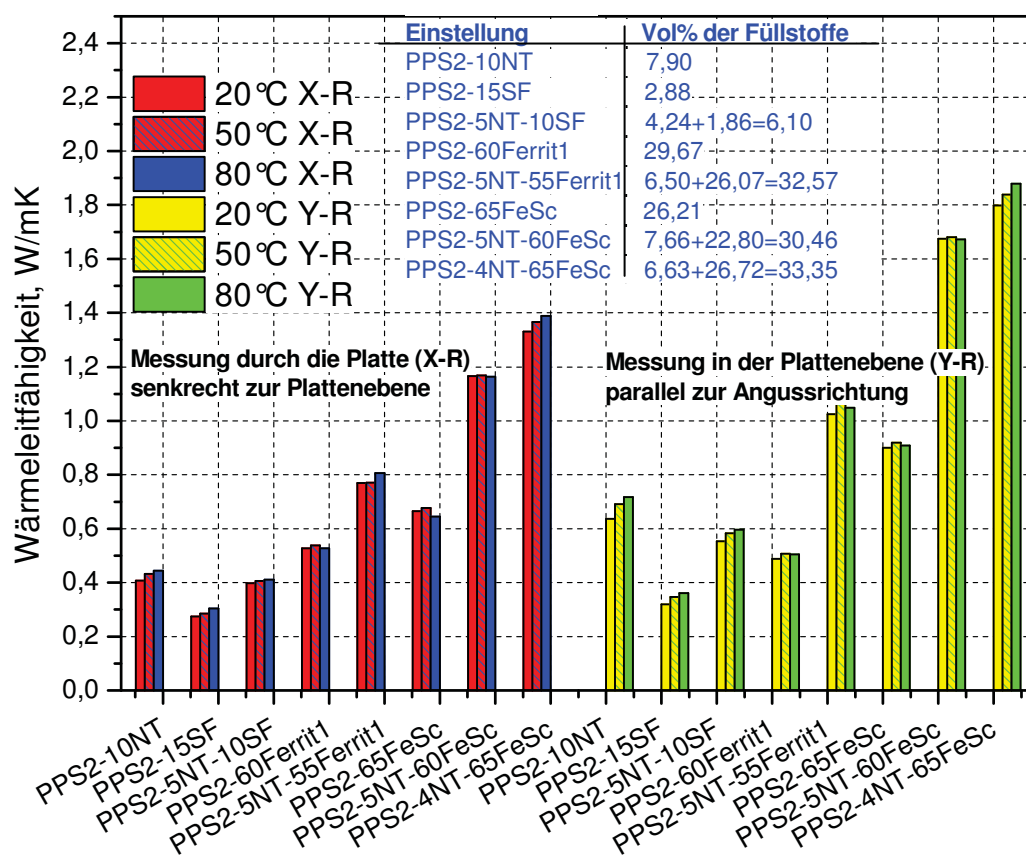


Abb. 44: Wärmeleitfähigkeiten von PPS-MWNT-Kompositen und -Hybriden

In den Abb. 42, 43 und 44 dargestellte Wärmeleitfähigkeitswerte wurden am Gerät LFA 447 NanoFlash sowohl senkrecht als auch parallel zur Fertigungsrichtung der spritzgegossenen Platten untersucht.

Parallel zur Verarbeitungsrichtung bzw. im Platteninneren ermittelte Wärmeleitfähigkeiten liegen überwiegend höher als die senkrecht durch die Platten gemessenen Werte.

An spritzgegossenen Polycarbonat-MWNT-Verbunden konnte bei elektrischen Leitfähigkeitsmessungen parallel zur Fließrichtung und senkrecht durch die Platte ein vergleichbarer Anisotropie-Effekt nachgewiesen werden [35].

Trotz der sehr hohen Wärmeleitfähigkeit der Kohlenstoff-Nanoröhren von ca. 3000 W/mK [15] ist beim Zusatz von etwa 4 Vol% MWNT in ABSmo-6,5NT oder in TPE-8,5NT (d. h. 6,5 Ma% bzw. 8,5 Ma% dieser Nanoteilchen) nur ein geringfügiger Anstieg der Wärmeleitfähigkeit zu verzeichnen.

Im Falle des PPS2-10NT mit 7,9 Vol% MWNT (=10Ma %) nimmt die Wärmeleitfähigkeit gegenüber einem ungefüllten PPS auch nur um den Faktor 2 zu.

Mit zunehmendem MWNT-Gehalt steigt die Wärmeleitfähigkeit der binär zusammengesetzten Polymer-MWNT-Nanokomposite also nur allmählich an.

Die Richtungsabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit ist auch bei den binären metallfasergefüllten Kompositen ABS-15SF und PPS2-15SF und den Polymer-MWNT-Stahlfaser-Hybriden ABSmo-5NT-10SF und PPS2-5NT-10SF zu beobachten.

Rein stahlfaserhaltige Einstellungen und die Polymer-MWNT-Stahlfaser-Hybride erreichen aufgrund der geringeren Volumengehalte der Füllstoffe und dem sehr niedrigen λ von Stahl [16] auch nur relativ kleine Wärmeleitfähigkeiten.

Erst beim Einsatz von Teilchenfüllungen aus den Kohlenstoff-Nanoröhren und den mikroskaligen wärmeleitfähigen Partikeln eines Ferrits nehmen die Wärmeleitfähigkeiten der Hybride wesentlich stärker zu.

Die Polymer-MWNT-Ferrit-Hybride in den Abb. 43 bis 44 erreichen bei den Messungen senkrecht durch die Plattenebene bereits höhere Wärmeleitfähigkeiten als die binären ferritgefüllten Komposite, die 60 Ma% der Ferritkomponente enthalten.

Nach der Substitution des Ferrits durch die höher wärmeleitende Eisenlegierung FeSc in den PPS-MWNT-Hybriden konnte die Wärmeleitfähigkeit dann noch weiter angehoben werden.

Die Wärmeleitfähigkeit dieser Hybride liegt bereits oberhalb 1 W/mK.

Obwohl die Wärmeleitfähigkeiten der untersuchten Hybridverbunde maßgeblich vom höheren Volumengehalt der mikroskaligen Ferritkomponente oder der Eisenlegierung abhängen, kann λ beim Zusatz von wenigen Volumenprozenten der nanoskaligen Füllstoffteilchen beträchtlich angehoben werden. Dieser Effekt wurde auch bei früheren Untersuchungen des TITK an HDPE-MWNT- Al_2O_3 -Hybriden [18] beobachtet.

Bei Polymer-MWNT- Al_2O_3 - Hybriden mit einer Nano-/Mikropartikel-Mischung konnten Sanada, Tada und Shindoim [17] gegenüber den Polymer- Al_2O_3 -Kompositen ebenfalls eine Zunahme der Wärmeleitfähigkeit nachweisen. Die genannten Autoren kamen zum dem Schluss, dass die Phononen durch zusätzliche thermische Pfade des Nanofillers in einem Polymerhybrid leichter durch die Verbundstruktur transportiert werden.

5.4.2 Wärmeleitfähigkeiten zweischichtiger MWNT-haltiger Polymerkomposite

Die Ergebnisse der Wärmeleitfähigkeitsuntersuchungen an den zweischichtigen Verbunden sind in Abb. 45 dargestellt.

Bei den A/B-Verbunden findet entweder ein Wärmefluss von der Schicht A nach B oder von der Schicht B nach A statt. Die unterstrichene Schicht ist dabei jeweils der Wärmequelle zugewandt. Die Richtung des Wärmeflusses durch den A/B- oder B/A- Schichtenaufbau wirkt sich spürbar auf Wärmeleitfähigkeiten der Verbunde aus.

Wenn die Wärme zuerst von der Schicht B mit der geringeren Wärmeleitfähigkeit in die Schicht A mit dem höheren λ transportiert wird, werden allgemein höhere Wärmeleitfähigkeiten gemessen als im umgekehrten Fall.

Der Wärmetransport durch ein A/B-Zweischichtsystem wird durch die Wirksamkeit des Phononenübergangs an der Grenzfläche der Schichten beeinflusst.

Zur Bewertung der thermischen Leitfähigkeit eines Multilayer-Polymersystems setzten Morikawa und Mitarbeiter [36] die IR-Thermographie in Verbindung mit einem numerischen Simulationsverfahren ein. Die Ausbreitung der Temperaturwelle in einem mehrschichtigen Verbund hängt danach vom Verhältnis der intrinsischen Reflektivität (Grenzflächenreflektivität) und dem Phasensprung zwischen den Schichten ab.

Entsprechend der Untersuchungen von Schäffer et al. [37] existieren aber je nach der Richtung des Wärmeflusses in Polymer/Luft- und Polymer/Substrat-Schichtsystemen völlig unterschiedliche intrinsische Reflektivitäten für die Phononenübergänge an den Grenzflächen.

Zum besseren Verständnis der Messeffekte in Abb. 45 könnten ähnlich wie bei Morikawa et al. [36] auch Untersuchungen zur thermischen Reflektivität der Grenzflächen sowie der Phasenprofile der thermischen Diffusion in den mehrschichtigen Systeme beitragen

Die höhere Wärmeleitfähigkeit einer A/B-Schichtenkonfiguration (für den Fall $\lambda_A > \lambda_B$) kann ggf. auch durch die wärmeabsenkende Funktion der höher wärmeleitenden A-Schicht erklärt werden, während die B-Schicht mit dem etwas geringeren λ in der A/B-Variante als Wärmebarriere wirkt.

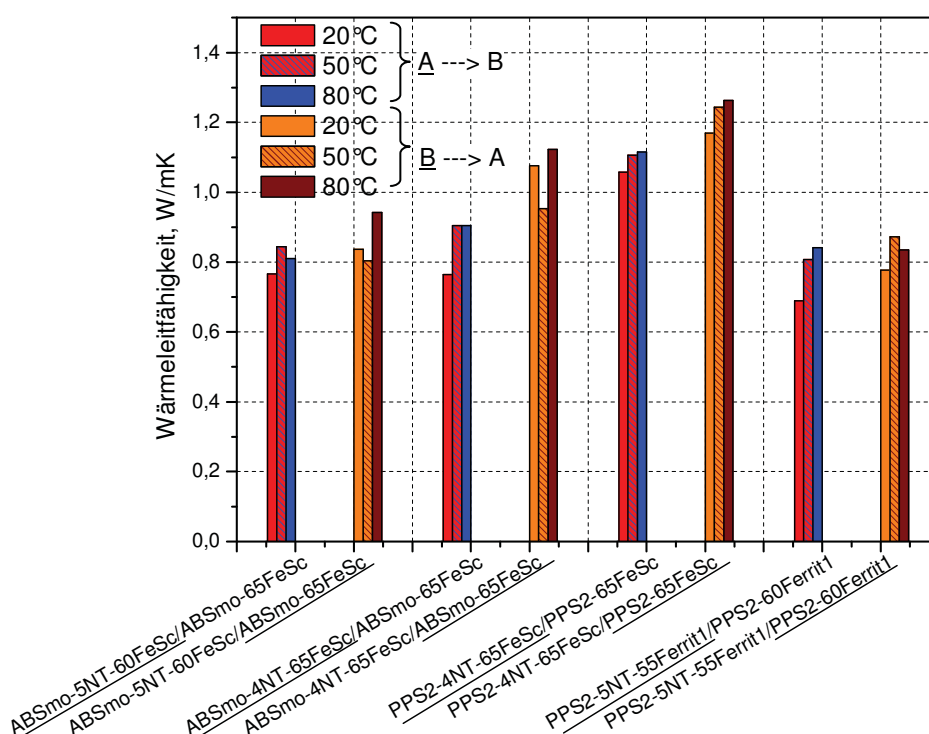


Abb. 45: Wärmeleitfähigkeiten zweischichtiger ABS- und PPS-Verbunde für eine A/B- und B/A-Schichtenfolge
Die unterstrichene Schicht ist der Wärmequelle zugewandt, so dass der Wärmefluss entweder von A nach B oder von B nach A erfolgt.

Danach sind folgende A/B-Schichtenkonfigurationen mit einer höher wärmeleitfähigen A-Schicht außen und einer weniger wärmeleitenden B-Schicht im Gehäuseinneren für die Entwärmung der Elektronik etwas besser geeignet als in einer A/B-Anordnung:

ABSmo-5NT-60FeSc/ABSmo-65FeSc, ABSmo-4NT-65FeSc/ABSmo-65FeSc
PPS2-4NT-65FeSc/PPS2-65FeSc und PPS2-5NT-55Ferrit1/PPS2-60Ferrit1

Die Einstellung PPS2-4NT-65FeSc/PPS2-65FeSc in Abb. 45 erreicht bei 20°C in der A/B- bzw. in der B/A-Konfiguration mit durchschnittlich 1,1 W/mK bisher die höchste Wärmeleitfähigkeit der untersuchten Zweischichtverbunde.

Der λ -Wert des Zweischichtverbundes ist zwischen den Wärmeleitfähigkeiten des einschichtigen PPS2-65FeSc- mit 0,66 W/mK und des PPS2-4NT-65FeSc-Systems mit 1,33 W/mK in Abb. 44 angesiedelt. Ein direkter Vergleich der Temperaturleitfähigkeiten der Einstellungen ist im Anhang in Tabelle 3 A und 4A möglich.

Die Wärmeleitfähigkeiten der ein- und zweischichtigen Verbunde können wegen der unterschiedlichen Kalibrierungen bei der Wärmekapazitätsmessung (mittels einem Vespel- und Pyroceram-Standard) nicht direkt miteinander verglichen werden.

Die Temperaturleitfähigkeiten (a) der Zweischichtverbunde in Tabelle 3A im Anhang zeigen in der A/B- bzw. in der B/A-Schichtenanordnung eine entsprechende Richtungsabhängigkeit wie die λ -Werte.

Die Temperaturleitfähigkeiten der Zweischichtsysteme von Tabelle 3A liegen für eine bestimmte Kombination der Schichten genau zwischen den a-Werten der enthaltenen einschichtigen Komposite von Tabelle 4A im Anhang.

Die nachfolgende Berechnung des Wärmedurchgangskoeffizienten soll zeigen, dass die Zweischichtverbunde bei Verwendung von wärmeleitfähigen Einzelschichten mit λ -Werten nahe 1 W/mK und bei einer Luftkühlung bereits als effiziente wärmeableitende Systeme einsetzbar sind.

Für ausgewählte PPS- und ABS-Zweischichtverbunde wurden zunächst die Wärmedurchlasswiderstände der Einzelschichten und der zweischichtigen Komposite bestimmt und dann die Wärmedurchgangskoeffizienten k ermittelt. Zum Vergleich wurden auch für ein reines PPS und hochlegierten Stahl (V2A) die gleichen thermischen Kenngrößen berechnet.

Der Wärmedurchlasswiderstand R_B in Tabelle 4 ist der Kehrwert des Wärmedurchlasskoeffizienten Λ , der sich nach der DIN 4108 für ein mehrschichtiges Bauteil, wie folgt zusammensetzt:

$$R_B = 1/\Lambda = d_1/\lambda_1 + d_2/\lambda_2 + \dots d_n/\lambda_n \quad \text{Gl. 7)}$$

Der Wärmedurchgangskoeffizient k ist dann die Energiemenge, die bei einer Temperaturdifferenz von 1K durch eine Fläche von 1m² strömt.

$$k = \frac{1}{1/\alpha_{\text{Seite 1}} + R_B + 1/\alpha_{\text{Seite 2}}} \quad \text{Gl. 8)}$$

Tabelle 4: Berechnete Wärmedurchlasswiderstände der Einzelschichten und Zweischichtkomposite

Nr.	Schichtmaterial	Schichtdicke d/m	Wärmeleitfähigkeit $\lambda/\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$	Wärmedurchlasswiderstand der Schicht $R/\text{m}^2\text{KW}^{-1}$	Wärmedurchlasswiderst. d. Komposites $R_B/\text{m}^2\text{KW}^{-1}$
0	PPS2	0,002	0,223	0,008969	-
1	PPS2-60Ferrit1	0,002	0,528	0,003788	PPS2-60Ferrit1/ PPS2-5NT-55Ferrit1: 0,006389
2	PPS2-5NT-55Ferrit1	0,002	0,769	0,002601	
3	PPS2-65FeSc	0,002	0,665	0,003008	PPS2-65FeSc/ PPS2-5NT-60FeSc: 0,004723
4	PPS2-5NT-60FeSc	0,002	1,166	0,001715	
5	ABSMo-65FeSc	0,002	0,549	0,003643	ABSMo-65FeSc/ ABSMo-4NT-65FeSc: 0,005686
6	ABSMo-4NT-65FeSc	0,002	0,979	0,002043	
7	Stahl hochlegiert	0,002	15 [16]	0,000133	-

Für die Berechnung des Wärmedurchgangskoeffizienten k mit einer strömenden Luftschicht wurden an der Innen- und Außenseite einer Platte zunächst eine Wärmeübergangszahl $\alpha=25\text{W/m}^2\text{K}$ ($1/\alpha=0,04\text{m}^2\text{K/W}$ für $v\sim 2\text{m/s}$, entsprechend der DIN 4108) verwendet.

In zweiten Fall wurden an der Innenseite mit $\alpha=25\text{W/m}^2\text{K}$ gerechnet, während an der Außenseite der Platte eine starke erzwungene Strömung mit $\alpha=100\text{W/m}^2\text{K}$ ($1/\alpha=0,01\text{m}^2\text{K/W}$ für $v\sim 20\text{m/s}$) anliegt.

Der Wärmeübergang erfolgt hierbei von der schwach gekühlten Innenseite der Platte mit $\alpha_i=25\text{W/m}^2\text{K}$ in Richtung der stark gekühlten Außenseite mit $\alpha_a=100\text{W/m}^2\text{K}$.

Bei dieser Betrachtung wird das thermische Interface zwischen den Polymerschichten und daraus resultierende anisotrope Eigenschaften der Wärmeleitfähigkeit der Zweischichtverbunde vernachlässigt.

Für 4 mm dicke Zweischichtverbunde und die PPS-Platte sowie eine hochlegierte Stahlprobe wurden nachfolgende Werte des Wärmedurchgangskoeffizient k in Tabelle 5 ermittelt:

Tabelle 5: Berechnete Wärmedurchgangskoeffizienten

Nr.	Zweischichtkomposit/ Material	Gesamt- dicke d/m	Wärmedurchlass- widerst. des Bauteils $R_B/\text{m}^2\text{KW}^{-1}$	Wärmedurchgangs- koeffizient des Bauteils $k/[\text{W/m}^2\text{K}]$ für $\alpha_i = \alpha_a = 25\text{W/m}^2\text{K}$ / $\alpha_i = 25\text{W/m}^2\text{K} / \alpha_a = 100\text{W/m}^2\text{K}$
0	PPS2	0,004	0,017937	10,21/14,72
1/2	PPS2-60Ferrit1/ PPS2-5NT-55Ferrit1	0,004	0,006389	11,58/17,73
3/4	PPS2-65FeSc/ PPS2-5NT-60FeSc	0,004	0,004723	11,80/18,27
5/6	ABSmO-65FeSc/ ABSmO-4NT-65FeSc	0,004	0,005686	11,67/17,96
7	Stahl hochlegiert	0,002	0,000133	12,48/19,95
8	Stahl hochlegiert	0,004	0,000266	12,46/19,89

Ein Anstieg des Wärmedurchgangskoeffizienten und somit eine wirksamere Entwärmung der Gehäusematerialien ist erst durch die Kühlung mit Luft bei einer erzwungenen Konvektion (mit der höheren Wärmeübergangszahl) erreichbar.

Im Falle des 4 mm dicken Zweischichtverbundes PPS2-65FeSc/ PPS2-5NT-60FeSc und des ABSmo-65FeSc/ ABSmo-4NT-65FeSc liegen bereits Wärmedurchgangskoeffizienten um $18\text{W/m}^2\text{K}$ vor, was schon recht nahe an die k -Werte einer 4 oder 2 mm dicken Stahlprobe von ca. $19,9\text{W/m}^2\text{K}$ herankommt.

5.4.3 Wärmeleitfähigkeiten MWNT-haltiger Sandwichverbunde

Die Wärmeleitfähigkeitsmessungen in den Kapiteln 5.4.1 und 5.4.2 an den ein- und zweischichtigen Verbunden haben gezeigt, dass die Wärmeleitfähigkeiten der untersuchten MWNT-haltigen Hybride in den betreffenden Matrices erst durch Füllstoffkombinationen der Kohlenstoff-Nanoröhren mit dem höheren Additivgehalt einer wärmeleitfähigen und mikroskaligen Komponente auf Werte von mehr als 1W/mK angehoben werden.

Die Wärmeleitfähigkeitsuntersuchungen beschränken sich daher auf Sandwichverbunde, die außer der MWNT-Komponente entweder im Kern oder in der Hülle eine Eisen- bzw. Ferritfüllung enthalten.

Es ist anzumerken, dass die Volumengehalten der Schichten der relativ kleinen Prüfkörper ($10 \times 10 \times 3,5\text{mm}^3$) für die Wärmeleitfähigkeitsmessungen z. T. merklich von den im Kapitel

5.3 verwendeten Hülle/Kern-Volumenverhältnissen der spritzgegossenen Sandwichbauteile abweichen können.

Für die Diskussion der gemessenen Wärmeleitfähigkeiten wurden daher die aktuellen Volumenverhältnisse von Hülle und Kern der Prüfkörper auf mikroskopischem Wege neu bestimmt.

Aufgrund der symmetrischen Anordnung der äußeren Schichten der Hülle um den Kern der Sandwichverbunde kann auch eine mögliche Anisotropie der Wärmeleitfähigkeit für einen Wärmefluss in Richtung der Schichtenfolgen A/B/A' und A'/B/A allgemein ausgeschlossen werden. A und A' sind dabei die äußeren gegenüberliegende Schichten der Sandwichverbunde, die üblicherweise gleiche Schichtdicken und auch weitgehend identische Materialeigenschaften aufweisen.

Schirmdämpfungsmessungen an Verbunden in einer A/B/A'- und A'/B/A-Konfiguration zeigten bisher auch keine Richtungsabhängigkeit der Schirmwirkung, was ebenfalls für eine symmetrische Anordnung der Schichten in diesen Sandwichstrukturen spricht.

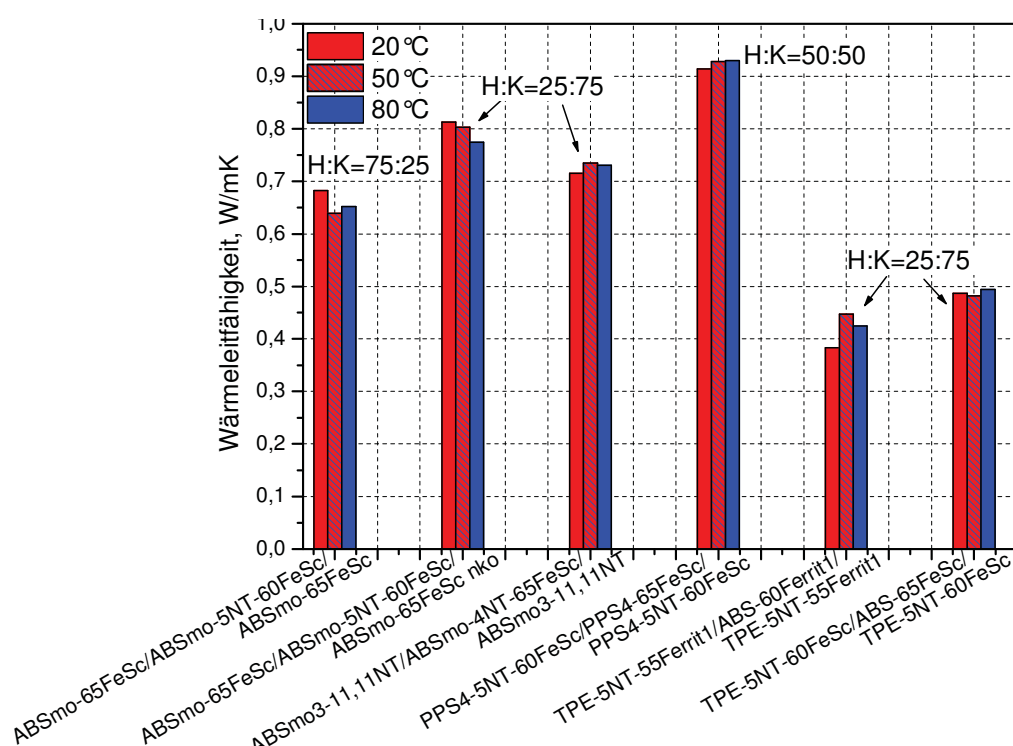


Abb. 46: Wärmeleitfähigkeiten von MWNT-haltigen ABS- und PPS- Sandwichstrukturen sowie von Weich/Hart-Verbunden mit einem TPE-MWNT-Hybrid in der Hülle und einem weichmagnetisch gefüllten ABS-Kern

Durch den größeren Anteil der MWNT-haltigen Kernkomponente im Sandwichverbund ABSmo-65FeSc/ABSmO-5NT-60FeSc/ABSmO-65FeSc (nko) beim Spritzguss mit der offenen Nebenkavität steigt die Wärmeleitfähigkeit gegenüber ABSmo-65FeSc/ABSmO-5NT-65FeSc/ABSmO-65FeSc mit der geschlossenen Nebenkavitäten in Abb. 46 spürbar an.

Die ABS-MWNT-Hülle des Sandwichverbundes ABSmo3-11,11NT/ABSmO-4NT-65FeSc/ABSmO-3-11,11NT in Abb. 46 ist nicht so wärmeleitfähig, wie eine Fe-gefüllte Schicht aus ABSmo-65FeSc (vgl. dazu die λ -Werte der Einzelschicht von ABSmo-65FeSc in Tabelle 4A des Anhangs mit ABSmo-11,11NT), weshalb die Wärmeleitfähigkeit des ABSmo-65FeSc/ABSmO-5NT-60FeSc/ABSmO-65FeSc (nko)-Systems trotz vergleichbarer Volumenanteile von Hülle und Kern höher ist.

Obwohl eine Kernschicht aus ABSmo-4NT-65FeSc (mit $\lambda_{20^\circ\text{C}}=0,979 \text{ W/mK}$) im Vergleich zu einem ABSmo-5NT-60FeSc-Kern (mit $\lambda_{20^\circ\text{C}}=0,804 \text{ W/mK}$) auch einen etwas höheren-Beitrag zur Gesamtwärmeleitfähigkeit des Sandwichverbundes liefern sollte, werden die λ -Werte des Sandwichverbundes ABSmo3-11,11NT/ ABSmo-4NT-65FeSc/ ABSmo3-11,11NT durch die mäßig wärmeleitende Außenschicht dominiert. Deshalb ist die Wärmeleitfähigkeit des Systems ABSmo-65FeSc/ABSmo-5NT-60FeSc/ABSmo-65FeSc (nko) auch vergleichsweise höher. Dieses unterstreicht den starken Einfluss der Hülle auf die Wärmeleitfähigkeit der Sandwichstrukturen.

Ein direkter Vergleich der Wärmeleitfähigkeiten der Einzelschichten mit denen der Sandwichverbunde ist recht schwierig, weil die Wärmekapazitäten mit unterschiedlicher Kalibrierung gemessen wurden.

Die Temperaturleitfähigkeiten der Sandwichverbunde ABSmo-65FeSc/ABSmo-5NT-60FeSc/ABSmo-65FeSc (nko) und ABSmo-65FeSc/ABSmo-5NT-60FeSc/ABSmo-65FeSc (mit geschlossenen Nebenkavitäten) sind aber zwischen den Temperaturdiffusionswerten der untersuchten Einzelschichten ABSmo-65FeSc und ABSmo-5NT-60FeSc angesiedelt.

Bei der Sandwicheinstellung PPS4-5NT-60FeSc/PPS4-65FeSc/ PPS4-5NT-60FeSc liegen die gemessenen Temperaturleitfähigkeiten bei 20, 50 und 80°C ebenfalls zwischen den α -Werten der Einzelschichten von Hülle und Kern.

Dieses wird beim Vergleich der Temperaturleitfähigkeiten der Sandwichverbunde in Tabelle 5 A im Anhang mit den Einzelschichten der 1-K-Verbunde in Tabelle 4A ersichtlich.

Interessant ist auch ein Vergleich der Wärmeleitfähigkeiten des Zweischichtverbundes ABSmo-65FeSc/ABSmo-5NT-60FeSc in Abb. 45 und des Sandwichsystems ABSmo-65FeSc/ABSmo-5NT-60FeSc/ABSmo-65FeSc (nko) in Abb. 46, deren Wärmekapazitäten jeweils mit einer Pyroceram-Kalibrierung aufgenommen wurden.

Trotz des höheren Volumenanteils des wärmeleitfähigeren ABS-MWNT-Fe-Hybrids im Kern des ABSmo-65FeSc/ABSmo-5NT-60FeSc/ABSmo-65FeSc (nko) für H/K=25:75 von 75 Vol% sind beim Zweischichtverbund ABSmo-65FeSc/ABSmo-5NT-60FeSc mit nur 50 Vol% des Polymerhybrids etwa gleiche Wärmeleitfähigkeiten erreichbar. Die Wärmeleitfähigkeit des Zweischichtverbundes (Mittelwert von λ für beide Messrichtungen) und des Sandwichsystem liegen z. B. bei 50°C jeweils bei 0,8 W/mK. Die Wärmeleitfähigkeit des Sandwichverbundes wird durch die schwächere wärmeleitende Hülle aus dem ABSmo-65FeSc offenbar gegenüber dem Zweischichtsystem abgesenkt.

Am System PPS4-5NT-60FeSc/PPS4-65FeSc/PPS4-5NT-60FeSc mit einem Hülle/Kern-Volumenverhältnis von 50:50 wurde mit einem λ von über 0,9 W/mK bisher die höchste Wärmeleitfähigkeit der Sandwichverbunde gemessen.

Die niedrigsten Wärmeleitfähigkeiten weisen die Hart/Weich-Sandwichverbunde auf.

Die Wärmeleitfähigkeit des Sandwichverbundes TPE-5NT-55Ferrit1/ABS-60Ferrit1/TPE-5NT-55Ferrit1 ($\lambda_{20^\circ\text{C}}=0,383 \text{ W/mK}$) liegt entsprechend Tabelle 4A sowohl unter dem λ -Wert des einschichtigen TPE-Hybrides in der Hülle ($\lambda_{20^\circ\text{C}}=0,598 \text{ W/mK}$) als auch unterhalb des schwächer wärmeleitenden Ferritkomposites im Kern ($\lambda_{20^\circ\text{C}}=0,444 \text{ W/mK}$).

Die starke Abnahme der Wärmeleitfähigkeiten der Hart/Weich-Sandwichverbunde ist überraschend, weil z. B. der TPE-MWNT-Ferrit-Hybrid als Einzelschicht eine ähnlich hohe Wärmeleitfähigkeit wie der ABS-MWNT-Ferrit-Verbund erreicht.

Ursache für die geringere Wärmeleitfähigkeit der TPE-ABS-Sandwichstrukturen ist offenbar eine partielle Ablösung der Schichten.

Im Kapitel 5.2.1 wurde bereits über die geringe Haftung der Schichten im TPE-5NT-55Ferrit1/ABS-60Ferrit1-Verbund berichtet. Unter dem Lichtmikroskop wird bei den präpa-

rierten Hart/Weich-Sandwichverbunden für die Wärmeleitfähigkeitsmessung auch eine gewisse Ablösung der TPE-Hülle vom ABS-Kern sichtbar.

Die Temperatur- und die Wärmeleitfähigkeiten der untersuchten zweischichtigen Verbunde und der Sandwichsysteme, die auch schirmdämpfende und Mikrowellen-absorbierende Eigenschaften aufweisen, liegen allgemein zwischen den entsprechenden thermischen Größen der eingesetzten wärmeleitfähigen einschichtigen Komposite und Hybridmaterialien.

Die Wärmeleitfähigkeit der zwei- und dreischichtigen Verbunde konnte insbesondere durch MWNT/Fe-Füllstoffmischungen entweder auf Werte nahe 1 und auch oberhalb 1 W/mK angehoben werden.

Berechnungen des Wärmedurchgangskoeffizienten an den Zweischichtverbunde belegen, dass durch die Kombination von zwei unterschiedlich wärmeleitfähigen Schichten im Bereich von 0,5 bis 1,3 W/mK auch noch hinreichend wärmeleitende Gehäusematerialien herstellbar sind. Die Wärmeleitfähigkeit bzw. die Temperaturleitfähigkeit der untersuchten Sandwichverbunde mit einem wärmeleitenden Kern wird maßgeblich durch eine schwächer wärmeleitfähige Hülle bestimmt.

6. Zusammenfassung

Durch den Einsatz der 2K-Spritzgusstechnik wurden Kohlenstoff-Nanoröhren-haltige und weichmagnetisch gefüllte Schichten zu zweischichtigen Polymerverbunden und dreischichtigen Sandwichstrukturen mit einer interessanten Kombination der elektrischen und thermischen und/oder magnetischen Eigenschaften verarbeitet.

Die untersuchten Zweischicht- und Sandwichverbunde können schirmdämpfend und zusätzlich auch mit Mikrowellen-absorbierenden und thermischen leitfähigen Eigenschaften ausgestattet werden.

Zum Vergleich der Materialeigenschaften der Zweischicht- und der Sandwichstrukturen werden nachfolgend jeweils die Schirmdämpfungen der Verbundplatten bei 2 und 4 GHz, die Zunahme der Schirmdämpfung gegenüber den einschichtigen Platten und/oder Gehäusen, der Anstieg der Reflexionsdämpfung im Bereich von 3 bis 3,8 GHz (was auf eine Verbesserung der Mikrowellenabsorption oberhalb 3 GHz hinweist) und die Wärmeleitfähigkeiten der enthaltenen Einzelschichten der Verbunde betrachtet.

6.1 Zweischichtverbunde

Eine Übersicht der erreichten Eigenschaften der 4 mm dicken Zweischichtverbunde ist in Tabelle 6 dargestellt.

Als positive Materialeigenschaften wurden insbesondere Schirmdämpfungen größer 45 dB, Reflexionsdämpfungen >3dB und Wärmeleitfähigkeiten der enthaltenen Einzelschichten von $\lambda > 0,5$ W/mK bewertet.

Der Einsatz der Fe-Komponente wurde trotz der hohen Füllgrade von bis zu 65 Ma% in den Verbunden auch als interessante Eigenschaft in Tabelle 6 vermerkt, weil die verwendete Eisenlegierung sehr preiswert ist.

Herausragende Materialeigenschaften der Zweischichtverbunde sind durch gelb unterlegte Zellen gekennzeichnet.

Beim Vorliegen von zwei markanten Eigenschaften wurden in Tabelle 6 ein Punkt und für drei interessante Merkmale zwei Punkte vergeben. Im Falle eines hohen Füllgrades einer höherpreisigen elektrisch leitfähigen oder schirmdämpfenden Komponente wurde ein Punkt

abgezogen, während bei der Einsparung teurer Füllstoffe ein weiterer Punkt hinzugerechnet wurde.

Die Schirmdämpfung des plattenförmigen Verbundes ABSmo-5NT-55Ferrit1/ABSmO-5NT-10SF in Tabelle 6 liegt bei 2 und 4 GHz in beiden Einstrahlrichtungen deutlich über 45 dB und die Schirmwirkung steigt gegenüber den einschichtigen Verbunden oberhalb 2 GHz merklich an, was zunächst für eine Applikation dieses Zweischichtsystems spricht.

Die mittleren Schirmdämpfungswerte des Gehäuses (für die A/B- und B/A- Konfiguration der Schichten) erreichen aber nicht die Schirmwirkung der einschichtigen Referenzproben.

Ungünstig sind auch die relativ hohen Füllgrade der teuren Additivmischungen (MWNT/-Ferrit und MWNT/Stahlfaser) in den Schichten der Verbundstruktur. Die thermische Leitfähigkeit kann auch nur in der ABSmo-5NT-55Ferrit1-Schicht merklich angehoben werden und der Anstieg der Reflexionsdämpfung ist noch zu gering. Deshalb ist der Zweischichtverbund ABSmo-5NT-55Ferrit1/ABSmO-5NT-10SF für eine praktische Anwendung eher ungeeignet.

Interessant ist aber der Zweischichtverbund ABSmo-15SF/ABS-3NT bei dem noch ein mittleres Niveau der Schirmdämpfung und gleichzeitig ein verbessertes Mikrowellenabsorptionsvermögen bei der Einstrahlung der elektromagnetischen Welle in der ABS-3NT-Schicht nachgewiesen wurde, während der Gesamtüllgrad gegenüber einem 4 mm dicken einschichtigen ABSmo-15SF-Verbund oder dem zweischichtigen ABSmo-15SF/ABSmO-11,11NT abgesenkt ist.

Eine interessante Kombination von schirmdämpfenden und absorbierenden Eigenschaften wurde bei den Zweischichtverbunden PPS2-5NT-55Ferrit1/PPS2-60Ferrit1 und PPS2-10NT/PPS2-60Ferrit1 durch das Einbringen der MWNT-haltigen und magnetischen Schichten realisiert, was bei Verwendung der einschichtigen Systeme nicht erreichbar ist.

Durch die äußere elektrisch leitfähige und schirmdämpfende Schicht der zweischichtigen Verbundstrukturen wird ein erheblicher Anteil der Mikrowellenstrahlung reflektiert, während die magnetische Schicht im Gehäuseinneren die eingedringende Mikrowellenstrahlung absorbiert.

Die Schichten des Systems PPS2-5NT-55Ferrit1/PPS2-60Ferrit1 besitzen auch noch wärmeleitfähige Eigenschaften.

Bei der Einstrahlung der elektromagnetischen Welle in die elektrisch leitfähige und schirmdämpfende Schicht der Konfiguration PPS2-5NT-55Ferrit1/PPS2-60Ferrit1 und PPS2-10NT/PPS2-60Ferrit1 steigt die Schirmdämpfung gegenüber den einschichtigen Platten im Hochfrequenzbereich zum Teil auch an. (Diese Schicht ist im Zweischichtverbund unterstrichen.) In der Schichtenfolge PPS2-10NT/PPS2-60Ferrit1 nimmt die Schirmdämpfung oberhalb 3 GHz bis zu 5 dB zu.

Die Zweischichtplatte des ABSmo-5NT-55Ferrit1/ABS-60Ferrit1 erreicht gegenüber PPS2-5NT-55Ferrit1/PPS2-60Ferrit1 aber nur ein mittleres Schirmdämpfungsniveau < 30dB und die Wärmeleitfähigkeit des ABS-Verbundes kann auch nur in der ABSmo-5NT-55Ferrit1-Schicht über 0,5 W/mK angehoben werden, weshalb das Ferrit-gefüllte ABS-Zweischichtsystem in Tabelle 6 nicht für einen praktischen Einsatz favorisiert wird.

Interessant ist auch die Einstellung PPS2-5NT-55Ferrit1/PPS2-5NT-10SF, die aus zwei elektrisch leitfähigen bzw. zwei hochschirmenden Schichten besteht.

An dem zweischichtigen Plattenverbund wurden für beide Anordnungen der Schichten bisher die höchsten Schirmdämpfungen gemessen. Die mittlere Schirmdämpfung des zweischichtigen Gehäuses aus PPS2-5NT-55Ferrit1/PPS2-5NT-10SF übertrifft auch SE der einschichtigen Einstellungen in Abb. 29.

Tabelle 6: Vergleich von Schirmdämpfung, Mikrowellenabsorption und thermischer Leitfähigkeit der Zweischichtverbunde

Zweischichtverbund und Konfiguration der Schichten *	Schirmdämpfung		Anstieg SE gegenüber	Reflexions- dämpfung	Mittl. Schirmd. d. Gehäuse**	Therm. Leitfähigkeit	Anmerkung	Interessante Komb. d.
	2 GHz	4 GHz	1K-Verbund	3-3,8 GHz	(Vergleich mit 1K-Geh.) #	20°C		Eigenschaften
<u>ABSmo-15SF/ABS-3NT</u>	34,63	32,58	nein	0,5-0,7	27,78	0,232/0,18	rel. geringer	+
<u>ABSmo-15SF/ABS-3NT</u>	33,23	29,95		2,2-3,6	28,97		Füllgrad	
<u>ABSmo-15SF/ABS-6,5NT</u>	37,02	36,57	nein	0,5-0,7	33,08	0,232/0,292		0
<u>ABSmo-15SF/ABS-6,5NT</u>	39,14	40,1		1,3-1,6	29,12			
<u>ABSmo-15SF/ABSmo-11,11NT</u>	44,96	38,01	nur gegenüber	0,5	32,95	0,232/0,357	hoher Füllgrad	0
<u>ABSmo-15SF/ABSmo-11,11NT</u>	49,2	48,09	ABS-MWNT	0,6-1,0	31,19		teurer Füllst.	
<u>ABSmo-5NT-55Ferrit1/ABSmo-60Ferrit1</u>	27,9	27,97	nein	1,8-2,1	24,59	0,599/0,445	hoher Füllgrad	0
<u>ABSmo-5NT-55Ferrit1/ABSmo-60Ferrit1</u>	27,84	29,02		2,7-3,3	24,36		teurer Füllst.	
					(35,90)			
<u>ABSmo-5NT-55Ferrit1/ABSmo-5NT-10SF</u>	51,93	53,85	>2GHz	1,7-2,3	33,54	0,599/0,308	hoher Füllgrad	0
<u>ABSmo-5NT-55Ferrit1/ABSmo-5NT-10SF</u>	49,685	47,31		0,5-0,7	35,41		teurer Füllst.	
					(35,90) (38,86)			
<u>ABSmo-4NT-65FeSc/ABSmo-65FeSc</u>	40,25	39,1	nein	0,6-0,8	29,99	0,979/0,549	preiswerte	+
<u>ABSmo-4NT-65FeSc/ABSmo-65FeSc</u>	36,93	36,25		1,6-2,2	32,71		Fe-Komp.	
					(38,55)			
<u>PPS2-5NT-55Ferrit1/PPS2-60Ferrit1</u>	48,90	53,38	> 3,5 GHz etwa gleich	1,3-1,5	23,52	0,769/0,528	hoher Füllgrad	+
<u>PPS2-5NT-55Ferrit1/PPS2-60Ferrit1</u>	37,14	38,31		3,0-4,3 , max. 4,9	n. b.		teurer Füllst.	
					(31,51)			

Zweischichtverbund und Konfiguration der Schichten *	Schirmdämpfung		Anstieg SE gegenüber	Reflexions- dämpfung	Mittl. Schirmd. d. Gehäuse** (Vergleich mit 1K-Geh.) #	Therm. Leitfähigkeit 20°C	Anmerkung	Interessante Komb. d. Eigenschaften
	2 GHz	4 GHz	1K-Verbund	3-3,8 GHz				
<u>PPS2-5NT-55Ferrit1/PPS2-5NT-10SF</u>	56,64	57,47	>2GHz	n. b.	31,58***	0,769/0,397	hoher Füllgrad	+
<u>PPS2-5NT-55Ferrit1/PPS2-5NT-10SF</u>	50,34	46,16		n. b.	29,26***		teurer Füllst.	
					(31,51) (28,56)			
<u>PPS2-10NT/PPS2-15SF</u>	46,24	49,06	>3 GHz	0,9	26,66	0,407/0,275	hoher Füllgrad	0
<u>PPS2-10NT/PPS2-15SF</u>	34,37	30,59		1,5-2,2	28,57		teurer Füllst.	
					(32,16) (5,51)			
<u>PPS2-10NT/PPS2-60Ferrit1</u>	47,71	50,905	>3 GHz	0,5	22,26	0,407/0,528	hoher Füllgrad	+
<u>PPS2-10NT/PPS2-60Ferrit1</u>	38,23	39,14		2,5-3,4, max.3,9	28,53		teurer Füllst.	
					(32,16)			
<u>PPS2-4NT-65FeSc/PPS2-65FeSc</u>	58,94	55,42	Vermutl. Anstieg v. > SE 2GHz	0,8-1,2	25,21	1,331/0,665	preiswerte	++
<u>PPS2-4NT-65FeSc/PPS2-65FeSc</u>	40,52	38,48		1,5-2,3, max.2,5	28,86		Fe-Komp.	
<u>PPS2-5NT-60FeSc/PPS2-65FeSc</u>	54,5	50,7	nein	0,7-0,8	25,48	1,166/0,665	preiswerte	++
<u>PPS2-5NT-60FeSc/PPS2-65FeSc</u>	43	43,5		1,5-2,2, max.2,5	27,09		Fe-Komp.	

Anmerkung: *Die unterstrichene Schicht wird zuerst von der elektromagnetischen Welle durchstrahlt. Untersucht wurden jeweils A/B- und A/B-Konfigurationen der Schichten.

** Die mittleren Schirmdämpfungswerte wurden aus den Schirmdämpfungskurven der Gehäuse im Absorberraum von 30 bis 2000 MHz berechnet. In den Klammern werden mittlere Schirmdämpfungswerte entsprechender 1K-Referenzgehäuse angegeben.

***Die mittlere Schirmdämpfung des zweischichtigen Gehäuses PPS2-5NT-55Ferrit1/PPS2-5NT-10SF der A/B und A/B-Variante übertrifft SE der einschichtigen Gehäuse.

In den Klammern werden mittlere Schirmdämpfungswerte entsprechender 1K-Referenzgehäuse angegeben. Bei der Angabe von zwei eingeklammerten Werten für einen A/B-Verbund bezieht sich der erste Wert auf ein 1K-Gehäuse der Zusammensetzung A und der zweite auf B.

Die mittleren Schirmdämpfungswerte der zusammengesetzten Gehäuse aus den PPS- und ABS-Verbundplatten in Tabelle 6, die aus den Einzelwerten der Schirmdämpfungskurven zwischen 30 bis 2000 MHz berechnet wurden, können aber nicht miteinander verglichen werden. Die zweischichtigen PPS-Platten sind beim Spritzguss einem vergleichsweise stärkeren Verzug unterworfen als die ABS-Verbunde. Aus den Platten konstruierte PPS-Gehäuse weisen daher kleinere Schirmdämpfungswerte als entsprechende ABS-Halbzeuge auf, wohingegen das Schirmdämpfungsniveau der zweischichtigen PPS-Platten deutlich über SE der ABS-Verbunde liegt.

Zweischichtige Verbundstrukturen mit der Polymermatrix ABS oder PPS in Tabelle 6, deren schirmdämpfende und absorbierende Schichten jeweils einen Fe-Füllstoff enthalten, erreichen mittlere bis hohe Schirmdämpfungen und weisen in beiden Schichten auch wärmeleitende Eigenschaften auf.

Schirmdämpfung und Wärmeleitfähigkeit der Zweischichtsysteme nehmen in der Reihenfolge PPS2-4NT-65FeSc/PPS2-65FeSc > PPS2-5NT-60FeSc/PPS2-65FeSc > ABSmo-4NT-65FeSc/ABSmO-65FeSc ab.

Die Ergebnisse der Wärmeleitfähigkeitsmessungen von A/B-Schichtenkonfigurationen (bei der ein Wärmetransport von der schwächer wärmeleitenden zur stärker wärmeleitfähigen Schicht erfolgt) in Abb. 45 zeigen, dass bei den zweischichtigen Einstellungen PPS2-4NT-65FeSc/PPS2-65FeSc und ABSmo-4NT-65FeSc/ABSmO-65FeSc bereits Wärmeleitfähigkeiten größer bzw. nahe 1 W/mK erreichbar sind.

Die höhere Schirmdämpfung von PPS2-4NT-65FeSc/PPS2-65FeSc gegenüber ABSmo-4NT-65FeSc/ABSmO-65FeSc ist mit den geringeren elektrischen Durchgangswiderständen und somit mit den höheren elektrischen Leitfähigkeiten der einschichtigen PPS-MWNT-Fe-Verbunde gegenüber den ABS-MWNT-Fe-Einschichtsystemen zu begründen. (Vgl. dazu die Widerstandswerte der entsprechenden Einfachschichten in Tabelle 1A im Anhang).

Die höhere elektrische Leitfähigkeit und auch bessere Wärmeleitfähigkeit dieser PPS-Einstellungen basieren aber auf den größeren Volumenanteilen der enthaltenen MWNT-Komponente und des Fe-Additivs, was beim Vergleich der Volumengehalte der Füllstoffe mit den ABS-Einfachschichten in der Tabelle 1A ersichtlich wird.

Die Reflexionsdämpfung der Fe-gefüllten Zweischichtverbunde in Tabelle 6 ist bei der Einstrahlung der elektromagnetischen Welle in Richtung der magnetisch-schirmdämpfenden Schichtenanordnung gegenüber den ferritgefüllten Verbundstrukturen aber deutlich geringer.

Aufgrund des relativ niedrigen Preises der Eisenlegierung FeSc ist entsprechend Kapitel 8.4 beim Einsatz der Fe/MWNT-gefüllten ABS- und PPS-Zweischichtverbunde für die Schirmdämpfung und Wärmeableitung bereits mit positiven wirtschaftlichen Effekten gegenüber den einschichtigen Polymer-MWNT-Fe-Kompositen sowie den ferrithaltigen zweischichtigen Polymer (-MWNT)-Ferrit-Verbundstrukturen zu rechnen.

6.2 Sandwichverbunde

Die untersuchten plattenförmigen Sandwichverbunde im Projekt weisen im Vergleich zu den 4 mm dicken Zweischichtverbunden nur Materialdicken von 3,5 mm auf.

Aufgrund der unterschiedlichen Probendicke der zwei- und dreischichtigen Platten und wegen der Richtungsabhängigkeit der gemessenen Schirmdämpfungen bei den Zweischichtverbunden können die Schirmdämpfungswerte der plattenförmigen Einstellungen in Tabelle 6 und 7 nicht miteinander verglichen werden.

Ein Vergleich der mittleren Schirmdämpfung der zweischichtigen würfelförmigen Gehäuse in Tabelle 6 mit denen der gespritzten quaderförmigen Sandwichgehäuse in Tabelle 7 ist aber wegen der abweichenden räumlichen Geometrie und der unterschiedlichen Fertigung der Systeme auch ausgeschlossen. Beträchtliche Unterschiede in der Mikrowellendurchlässigkeit ergeben sich insbesondere an den Kanten und Ecken eines aus 6 Platten zusammengeklebten zweischichtigen Gehäuses gegenüber über einem Sandwichbauteil, das aus Gehäuseunterteil und Deckel zusammengesetzt ist.

Entsprechend Tabelle 7 nehmen die Schirmdämpfungen nach der Einarbeitung einer elektrisch isolierenden oder weichmagnetischen Komponente ohne MWNT-Additiv im Kern oder der Hülle einer Sandwichstruktur immer gegenüber dem ursprünglichen einschichtigen Verbund ab. Deshalb wurden in Tabelle 7 auch die Schirmdämpfungswerte der plattenförmigen Sandwichverbunde bis 20 dB noch als interessante Eigenschaft eingestuft.

Als herausragende Materialeigenschaften der plattenförmigen Sandwichverbunde wurden ebenfalls Reflexionsdämpfungen $>3\text{dB}$ und Wärmeleitfähigkeiten $>0,5\text{ W/mK}$ bewertet.

Zur Bewertung der Wärmeleitfähigkeit sind in Tabelle 7 überwiegend Messwerte der Einzelschichten und (soweit bestimmt) auch an den Sandwichverbunden gemessene λ -Werte aufgeführt.

Verglichen werden mittlere Schirmdämpfungen der Sandwichgehäuse und der zugehörigen 1K-Gehäusereferenzen, die aus den Einzelwerten von SE zwischen 30 bis 2000 MHz berechnet wurden. In der Spalte mittlere Schirmdämpfung der Gehäuse von Tabelle 7 wurden die Werte der 1K-Gehäuse in Klammern gesetzt.

Das Hülle/Kern-Volumenverhältnis (H/K) der plattenförmigen Verbunde und der Sandwichgehäuse können etwas von einander abweichen, weshalb für Platte und Gehäuse auch häufig unterschiedliche H/K-Verhältnisse angegeben werden. Die H/K-Werte von Sandwichplatte und -gehäuse (eingeklammerte Werte) sind in Spalte 1 der Tabelle 7 aufgeführt.

Interessant sind die Fe-gefüllten Sandwichverbunde ABSmo3-11,11NT/ ABSmo-4NT-65FeSc/ ABSmo3-11,11NT und ABSmo-65FeSc/ ABSmo-5NT-60FeSc/ ABSmo-65FeSc (nko), die sich durch relativ hohe Schirmdämpfungen auszeichnen. Der letztgenannte Verbund wurde mit offener Nebenkavität gespritzt. Die Sandwichsysteme können beim Einsatz der preiswerten Fe-Legierung, die allein oder in Kombination mit den Kohlenstoff-Nanoröhren in die Schichten eingebracht wird, auch kostengünstiger hergestellt werden.

Der plattenförmige Verbund ABSmo3-11,11NT/ABSmo-4NT-65FeSc/ ABSmo3-11,11NT ($H_{el}/K_{el}=48:52$) übertrifft z. T. auch die Schirmdämpfung der einschichtigen Einstellungen, während ABSmo-65FeSc/ ABSmo-5NT-60FeSc/ ABSmo-65FeSc (nko) bei einer etwas niedrigeren Schirmwirkung bereits eine verbesserte Wärmeleitfähigkeit aufweist.

ABSmo3-11,11NT/ABS/ ABSmo3-11,11NT ist vergleichsweise weniger interessant, weil mit dem isolierenden ABS-Kern gegenüber den oben diskutierten Systemen kein Anstieg von λ und auch nur ein mittleres Niveau der Schirmdämpfung erreicht wurde.

Die mittlere Schirmdämpfung des Gehäuses ABSmo3-11,11NT/ ABSmo-4NT-65FeSc/ ABSmo3-11,11NT ist nur etwas geringer als beim einschichtigen ABSmo-4NT-65FeSc und deutlich höher als bei der ABSmo3-11,11NT-Referenz. In Abb. 38 wurde oberhalb 1500 MHz dann auch ein Anstieg der Schirmdämpfung des Sandwichgehäuses beobachtet.

Bei den rein stahlfasergefüllten Sandwichplatten und -gehäusen in Tabelle 7 ist unabhängig von der eingesetzten Polymermatrix ABS, TPE oder PPS gegenüber entsprechenden 1K-Verbunden allgemein ein sehr starker Abfall der Schirmdämpfung festzustellen.

Tabelle 7: Vergleich von Schirmdämpfung, Mikrowellenabsorption und thermischer Leitfähigkeit der Sandwichverbunde

Sandwicheinstellung, H/K-Typ u. H/K-Volumen- verh. für Sandwichplatte (u. Gehäuse)	Schirmdämpfung		Änderung gegen-	Reflexionsd.	Mittl. Schirmd. d. Gehäuse*	thermische Leitf, 20°C	Anmerkung	Interessante Kombination .d.
	2 GHz	4 GHz	über 1K -Platte	3-3,8 GHz	(Vergleich mit 1K-Geh.)#	Hülle/Kern		Eigenschaften
ABSMo3-11,11NT/ABS/...	36,39	36,88	geringe		25,24	0,357/0,156		0
Typ $H_{el}/K_{iso}/H_{el}$, $H_{el}/K_{iso}=67:33$ (69:31) **			Abnahme		(26,64)			
ABSMo3-11,11NT/ABSMo-4NT-65FeSc/...	47,56	47,81	Überw. Anstieg	0,6-0,9	32,37	0,357/0,979	preiswerte	++
Typ $H_{el}/K_{el}/H_{el}$, $H_{el}/K_{el}=48:52$ (48:52)			von SE bis 5dB		(26,64)(32,84)	0,715	Fe-Komp.	
ABSMo-65FeSc/ABSMo-5NT-60FeSc/...nko	41,32	36,66	Abnahme um	1-1,3		0,549/0,804	preiswerte	++
Typ $H_{mag}/K_{el}/H_{mag}$, $H_{mag}/K_{el}=33:67$			10dB			0,682	Fe-Komp.	
ABSMo-15SF/ABS/...	11,97	13,76	Abnahme ggf. bis	2,5-4,0	15,36	0,232/0,156	Zu geringes SE	0
Typ $H_{el}/K_{iso}/H_{el}$, $H_{el}/K_{iso}=33:67$ (38:62)			zu 30dB	max.4,5			v. Patte u. Geh.	
ABS/ABSMo-15SF/....	27,96	27,44	Abnahme ggf.		11,51	0,156/0,232	Zu geringes SE	0
Typ $H_{iso}/K_{el}/H_{iso}$, $H_{iso}/K_{el}=33:67$ (33:67)			10-20 dB				d. Gehäuses	
ABSMo-5NT-15SF/ABS/....	29,52	29,52	Abnahme um		22,38	0,308/0,156	relative hoher	0
Typ $H_{el}/K_{iso}/H_{el}$, $H_{el}/K_{iso}=67:33$ (67:33)			bis zu 15 dB		(30,03)		Füllgrad	
TPE-15SF/ABS/....	15,44	16,2	Abnahme um	4,5-6	13,84	< 0,4	Zu geringes SE	0
Typ $H_{el}/K_{iso}/H_{el}$, $H_{el}/K_{iso}=54:46$ (49:51)			ca. 10dB	max. 7,2	(17,22)		v. Patte u. Geh.	
Flexible Hülle								
TPE-5NT-10SF/ABS/...	21,48	22,84	Abnahme um	1,0-0,4	17,44	<0,4	Zu geringes SE	0
Typ $H_{el}/K_{iso}/H_{el}$, $H_{el}/K_{iso}=49:51$ (51:49)			5- 10dB		(21,42)		d. Gehäuses	
TPE-5NT-10SF/ABS-60Ferrit1/...	16,53	17,89	Abnahme um	1,3-0,5		< 0,4	Zu geringes SE	0
Typ $H_{el}/K_{magn}/H_{el}$, $H_{el}/K_{magn}=51:49$			10- 15dB				d. Patte	
TPE-11,11NT/ABS/....	10,75	12,52	Abnahme um	2,5-7,2		< 0,4	Zu geringes SE	0
Typ $H_{el}/K_{iso}/H_{el}$, $H_{el}/K_{iso}=55:45$			5- 10dB				d. Patte	

Sandwicheinstellung, H/K-Typ u. H/K-Volumen- verh. für Sandwichplatte (u. Gehäuse)	Schirmdämpfung		Änderung gegen-	Reflexionsd.	Mittl. Schirmd. d. Gehäuse*	thermische	Anmerkung	Interessante Kombination .d.
	2 GHz	4 GHz	über 1K- Platte	3-3,8 GHz	(Vergleich mit 1K-Geh.)#	Leitf, 20°C		Eigenschaften
						Hülle/Kern		
TPE-5NT-55Ferrit1/ABS/...	18,03	20,27	Abnahme um	5-6,3	12,29	0,649/0,156	Zu geringes SE	(+)
Typ $H_{el}/K_{iso}/H_{el}$, $H_{el}/K_{iso} = 47: 53$ (51:49) **			ca. 10dB	max.7,2			d. Gehäuses	
TPE-5NT-55Ferrit1/ABS-60Ferrit1/...	11,9	14,74	Abnahme um	5,5-76		0,649/0,444	Zu geringes SE	0
Typ $H_{el}/K_{magn}/H_{el}$, $H_{el}/K_{magn} = 54: 46$			ca. 15-20dB	max.8,6		<u>0,383</u> ***	d. Patte	
TPE-5NT-60FeSc/ABS-65FeSc/...	18,54	18,56	vermutl. starke	3,4-5,2	11,19	<u>0,487</u>	preiswerte	0
Typ $H_{el}/K_{magn}/H_{el}$, $H_{el}/K_{magn} = 48:52$ (49:51)			Abnahme	max.5,6			Fe-Komp.	
							Zu geringes SE	
PPS4-6NT/PPS4-0/....	39,3	42,2	geringe Abnah.	1-1,5	33,22	(0,298/0,21)	rel. geringer	+
Typ $H_{el}/K_{iso}/H_{el}$, $H_{el}/K_{iso} = 65:35$ (61:39)			zu PPS-6,25NT				Füllgrad	
PPS4-10NT/PPS4-0/...	48,36	49,72	geringe Abnah.	0,6-1	32,1	(0,407/0,21)	rel. geringer	+
Typ $H_{el}/K_{iso}/H_{el}$, $H_{el}/K_{iso} = 72: 28$ (73:27)			zu PPS2-10NT				Füllgrad	
PPS4-5NT-60FeSc/PPS4-65FeSc/...	53,67	48,38		0,5-0,8	31,38	(1,116/0,665)	preiswerte	++
Typ $H_{el}/K_{magn}/H_{el}$, $H_{el}/K_{magn} = 57:43$ (56:44)						<u>0,914</u>	Fe-Komp.	
PPS4-15SF/PPS4/(-40GF)/...	21,88	21,14	Abnahme um		12,901	n. b.	Zu geringes SE	0
Typ $H_{el}/K_{iso}/H_{el}$, $H_{el}/K_{iso} = 70:30$ (68:32)			ca. 10-15dB		(30,15)		d. Gehäuses	
PPS4-5NT-10SF/PPS4-0/...	54,88	49,72	geringe Abn. zu		36,6	(0,397/0,21)	rel. geringer	+
Typ $H_{el}/K_{iso}/H_{el}$, $H_{el}/K_{iso} = 75:25$ (69:31)			PPS4-4NT-10SF		(37,69)		Füllgrad	

Anmerkung: * Die mittleren Schirmdämpfungswerte wurden aus den Schirmdämpfungskurven der Gehäuse im Absorberraum von 30 bis 2000 MHz berechnet.

** Angegeben wurden die Volumenverhältnisse von Hülle/Kern. In Klammern stehen die H/K-Verhältnisse der Gehäuse.

***Unterstrichene Wärmeleitfähigkeiten wurden an den Sandwichproben gemessen.

In den Klammern werden mittlere Schirmdämpfungswerte entsprechender 1K-Referenzgehäuse angegeben.

Die stahlfaserhaltigen Sandwichplatten in Tabelle 7 mit einer elektrisch leitfähigen Füllung in der Hülle oder Kern erreichen bestenfalls nur ein mittleres Schirmdämpfungs-niveau.

Die Schirmdämpfung einer Sandwichplatte des Systems ABSmo-15SF/ ABS/ ABSmo-15SF ($H_{el}/K_{iso}=33:67$) beträgt bei 2 GHz nur ca. 12 dB.

Bei einer Sandwichverbundplatte (mit ABS im Kern) der Zusammensetzung TPE-15SF/ABS/ TPE-15SF ($H_{el}/K_{el}=54:46$) sind bei 2 GHz auch nur 15 dB erreichbar.

Lediglich beim plattenförmigen Verbund des Sandwichsystems PPS4-15SF/PPS4/ PPS4-15SF ($H_{el}/K_{iso}=70:30$) liegt die Schirmdämpfung bei 2 GHz nahe 22 dB.

Bei der ABS/ABSmO-15SF/ABS -Platte des Sandwichtyps $H_{iso}/K_{el}/H_{iso}$ ($H_{el}/K_{iso}=33:67$) werden bei 2 GHz dann etwa 28 dB gemessen.

Die Schirmdämpfungen der betrachteten Verbundplatten nehmen bei den Messungen in der ALTRAN-Messkammer also mit dem Volumen der elektrisch leitfähigen Hülle oder dem Gehalt der elektrischen Komponente im Kern in den Sandwichstrukturen tendenziell zu.

Bei den verspritzten stahlfaserhaltigen Polymersystemen kann die Schirmdämpfung zusätzlich durch die Separationsneigung der Faserkomponente stark abgesenkt werden.

Solche Separationsphänomene wurden z. B. auch an Polypropylen-Stahlfaser-Spritzgussteilen durch Knothe [38] beobachtet.

Lücken im leitfähigen Netzwerk der stahlfasergefüllten Schichten können durch den Einsatz von Hybriden mit einer Kohlenstoff-Nanoröhren/ Stahlfaser- Additivmischung besser überbrückt werden.

Die Schirmdämpfung der Sandwichplatte ABSmo-5NT-15SF/ABS/ ABSmo-5NT-15SF übertrifft deshalb SE der Verbunde ABSmo-15SF/ABS/ABSmO-15SF und ABS/ABSmO-15SF/-ABS beträchtlich.

Das Gehäuse aus ABSmo-5NT-15SF/ABS/ABSmO-5NT-15SF erreicht im Mittel ein Schirmdämpfungs-niveau um 22 dB, während die Sandwichplatte bei 2 und 4 GHz etwa eine Schirmdämpfung von 30 dB aufweist. Allerdings ist der Füllgrad der Hülle mit 20 Ma% (bestehend aus 5% MWNT und 15% Stahlfasern), die 67 Vol% der Sandwichverbundes einnimmt (während das Volumen des ungefüllten Kern nur 33 Vol% beträgt) relativ hoch.

Der aus den Volumenanteilen von Kern und Hülle berechnete Gesamtfüllgrad des Sandwichverbundes liegt hier bei 14 Ma% (=3,5% MWNT+10,5% Stahlfasern), weshalb der Sandwichverbund für einen praktischen Einsatz weniger interessant ist.

Die Sandwichplatte aus TPE-5NT-10SF/ABS/TPE-5NT-10SF ($H_{el}/K_{iso}=49:51$) schirmt bei vergleichbarem Volumen des ABS-Kerns auch besser als TPE-15SF/ABS/TPE-15SF ($H_{el}/K_{iso}=54:46$). Die TPE-5NT-10SF/ABS/TPE-5NT-10SF-Sandwichverbundplatte erreicht bei 2 und 4 GHz ein SE von mehr als 20 dB (was als einzig interessante Eigenschaft in Tabelle 7 hervorgehoben ist), während das Gehäuse nur eine mittlere bis geringe Schirmdämpfung unterhalb 20 dB aufweist.

Die untersuchten elektrisch und weichmagnetisch gefüllten TPE-ABS-Sandwich-Einstellungen des Typs $H_{el}/K_{iso}/H_{el}$ und $H_{el}/K_{magn}/H_{el}$ in Tabelle 7 sind für eine schirmdämpfende und wärmeleitfähige Anwendung allgemein von geringerem Interesse, weil die Schirmdämpfungen der Sandwichplatten häufig unterhalb 20 dB und die Wärmeleitfähigkeit in Hülle oder Kern $< 0,5$ W/mK liegen.

Ggf. ist aber die Eigenschaftskombination des Sandwichsystems TPE-5NT-55Ferrit1/ ABS/ TPE-5NT-55Ferrit1 in Tabelle 7 für eine praktische Anwendung interessant, da der plattenförmige Verbund bei 4 GHz eine Schirmdämpfung um 20 dB und auch ein höheres Mikrowellenabsorptionsvermögen (mit einer Reflexionsdämpfung von maximal 7,2 dB) besitzt und darüberhinausgehend auch die flexiblen Eigenschaften eines thermoplastischen Elastomers aufweist.

Die Schirmwirkung der MWNT-haltigen Sandwichgehäuse in Tabelle 7 ist höher als bei den rein Stahlfaser-gefüllten Einstellungen, weil durch die Nanoteilchen in den Verbunden zusätzliche elektrische Leitungspfade generiert werden.

Durch eine unzureichende elektrische Kontaktierung zwischen Deckel und Gehäuseunterteil entstehen im Gehäuseschirm zusätzliche Leckagen, die eine weitere Absenkung der Schirmdämpfung und Dämpfungseinbrüche in den Schirmdämpfungskurven verursachen können.

Besonders stark ist die Abnahme der Schirmdämpfung bei Sandwichgehäusen mit einer stahlfasergefüllten oder mit einem MWNT/SF-Hybridkern und einer isolierenden Hülle, was auch anhand Abb. 37 a und b für verschiedene Gehäuse des Typs $H_{iso}/K_{el}/H_{iso}$ belegt wird.

Das bisher höchste Niveau der Schirmdämpfung wurde beim Sandwichverbund PPS4-5NT-10SF/ PPS4-0/ PPS4-5NT-10SF (mit $H_{el}/K_{iso} = 75:25$ für die Platte und $H_{el}/K_{iso} = 69:31$ für das Gehäuse) nachgewiesen. Die mittlere Schirmdämpfung des Sandwichgehäuses liegt entsprechend Tabelle 7 bei 36,6 dB.

Durch ca. 31 Vol% des elektrisch isolierenden Kerns des Gehäuses ist auch eine Einsparung des MWNT/Stahlfaser-Füllstoffs möglich, da der Verbund nur noch einen Gesamtfüllgrad der Additivmischung von 10,7% (=3,6% MWNT +7,1% SF) enthält.

Ein Sandwichgehäuse aus dem weitgehend identisch zusammengesetzten Referenzverbund PPS4-15SF/PPS4-0/PPS4-15SF (ohne ein Kohlenstoff-Nanoröhren-Füllstoff in der Hülle) verfügt entsprechend Tabelle 7 bei einem durchschnittlichen SE von 12,9 dB nur noch über ein geringes Schirmdämpfungsvermögen.

Für das Sandwichgehäuse aus PPS4-15SF/PPS4-0/ PPS4-15SF mit $H_{el}/K_{iso} = 68:32$ wurde für den Stahlfaseranteil dann 10,6 Ma % berechnet.

Beim MWNT-haltigen Sandwichverbund PPS4-6NT/PPS4-0/ PPS4-6NT ($H_{el}/K_{iso} = 65:35$ für die Sandwichplatte und $H_{el}/K_{iso} = 61:39$ für das Gehäuse) wurde beim Gehäuse trotz des geringen Füllgrades der Kohlenstoff-Nanoröhren von ca. 3,7 Ma% noch ein mittleres bis hohes Schirmdämpfungsniveau von 33 dB erreicht, wobei die mittlere Materialdichte des Sandwichgehäuses mit $\rho_m = 1,361 \text{ g/cm}^3$ nur geringfügig über dem Dichtewert der PPS-Matrix mit $\rho = 1,35 \text{ g/cm}^3$ liegt. Deshalb kann das Sandwichsystem auch für schirmdämpfende Leichtbauverbunde eingesetzt werden.

Als schirmdämpfendes Verbundmaterial geringer Dichte (mit $\rho_m = 1,373 \text{ g/cm}^3$) kommt ggf. auch noch das Sandwichsystem PPS4-10NT/PPS4-0/ PPS4-10NT ($H_{el}/K_{iso} = 72:28$ für die Platte und $H_{el}/K_{iso} = 73:27$ für das Gehäuse) in Frage, dessen isolierende Kernkomponente aber nicht so gut in der Sandwichstruktur ausgebildet ist. Der mittlere Füllgrad der Kohlenstoff-Nanoröhren liegt im Sandwichgehäuse bei 7,3 Ma%. Obwohl der Füllstoffgehalt gegenüber dem vorher diskutierten PPS-Sandwichgehäuse höher liegt, wurde an diesem System nur eine Schirmdämpfung von 32 dB gemessen.

Die Sandwichplatte und das Gehäuse des Systems PPS4-5NT-60FeSc/PPS4-65FeSc/PPS4-5NT-60FeSc (für das Gehäuse $H_{el}/K_{mag} = 56:44$) erreichen mit der preiswerten Eisenlegierung relativ hohe Schirmdämpfungen und liefern bei der direkten Wärmeleitfähigkeitsmessung am Sandwichverbund ein λ -Wert um 0,9 W/mK, weshalb das Sandwichsystem für die Herstellung schirmdämpfender und wärmeleitender Gehäusematerialien von Interesse ist.

Die hohe Schirmdämpfung des kostengünstigen Sandwichsystems PPS4-5NT-60FeSc/ PPS4-65FeSc/ PPS4-5NT-60FeSc zeigt sich beim Vergleich mit der SE-Kurve des einschichtigen PPS4-5NT-10SF-Verbundes in Abb. 15A im Anhang.

Anhand der Ergebnisse in Tabelle 6 und 7 wird ersichtlich, dass in zwei- die dreischichtige Gehäuse gleichzeitig schirmdämpfende und Mikrowellen-absorbierende Eigenschaften und auch eine wärmeleitfähige Funktion integrierbar sind.

Ein entscheidender Vorteil der untersuchten Sandwichverbunde in Tabelle 7 ergibt sich insbesondere durch die Reduzierung teurer Füllstoffe, was entweder durch eine ungefüllten Kernkomponente oder auch durch die Kombination der relativ hochpreisigen Kohlenstoff-Nanoröhren mit einer preiswerten Eisenlegierung in Hülle oder Kern der Verbunde realisierbar ist.

Dabei ist die Verwendung MWNT-haltiger Komposite (oder Hybride) in der Hülle der schirmdämpfenden Sandwichplatten und -gehäuse erheblich effizienter als der Einsatz rein stahlfasergefüllter Polymerschichten.

7. Gegenüberstellung der Ergebnisse mit der Zielstellung

Das 2K-Plattenwerkzeug und die Werkzeuge für den Sandwichspritzguss (Platte und Gehäuse) wurden gemäß der Projektplanung im Arbeitspaket 1 durch die Fa. TKV Thermoform GmbH in Pößneck gefertigt. Mit der Herstellung der Indexplatte für den Sandwichspritzguss auf der Zweikomponenten-Spritzgussmaschine der Fa. Wittmann-Battenfeld wurde die Fa. A&E Applikation und Entwicklung Produktionstechnik in Dresden beauftragt.

Die Indexplatte konnte mit einem Gehäusewerkzeug für den Sandwichspritzguss dann noch vor Beginn des Arbeitspaketes 10 (das den Sandwichspritzguss von ABS- und PPS-Platten beinhaltet) im TITK in Betrieb genommen werden.

Entsprechend der Arbeitspakete 4, 5 und 6 des Projektantrages wurden unter Einsatz von mehrwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren zunächst binär zusammengesetzte ABS- MWNT-, PPS-MWNT- und TPE-MWNT-Komposite compoundingiert und unter Verwendung weichmagnetischer Füllstoffkomponenten auf Basis von Ferriten, einer Eisenlegierung und von Stahlfaserbatches dann auch spezielle elektrisch leitfähige und magnetisch gefüllte Polymer-MWNT-Hybride hergestellt.

Die MWNT-haltigen Polymerkomposite und weichmagnetisch gefüllten Hybride wurden mittels 1K-Spritzguss zu Prüfkörpern für elektrische Widerstandsmessungen (zur Aufnahme von Perkolationskurven), für die Schirmdämpfungsmessungen, Wärmeleitfähigkeitsuntersuchungen und für die mechanischen und rheologischen Prüfungen verarbeitet.

Zur Vermeidung möglicher Abbaureaktionen der thermoplastischen Elastomermatrix während der Extrusion und beim 2K-Spritzguss der Weich- Hart-Verbunde, die bei den weichmagnetischen Polymer-MWNT-Hybriden z. T. sehr hochgefüllt ist, wurde anstelle des ursprünglich geplanten thermoplastischen Polyurethan-Elastomers das thermoplastische SEBS-Elastomer Badaflex TPE –S 70A 1791LD 2K der Bada AG eingesetzt.

Im Arbeitspaket 7 und 8 wurden unter Verwendung des 2K-Spritzgussverfahrens unterschiedliche weichmagnetisch gefüllte und auch stahlfaserhaltige Zweischichtsysteme hergestellt. Hierbei wurden zweischichtige Polymer-MWNT-Ferrit/Polymer-(MWNT-)Stahlfaser-Systeme und auch spezielle Polymer-Stahlfaser/Polymer-MWNT-Einstellungen für die Gewinnung grundlegender Erkenntnisse zum erreichbaren Schirmdämpfungsniveau und zum Mikrowellenabsorptionsverhalten der 2K-Spritzgussverbunde untersucht.

Im Arbeitspaket 8 sollten schirmdämpfende Zweischichtverbunde mit einem weichmagnetischen Füllstoff auf Basis NiZn-Ferrit und MnZn-Ferrit (des Herstellers SUMIDA in Obernzell) untersucht werden.

PA66-MWNT-NiZn-Ferrit-Hybride erreichen in den Untersuchungen des TITK im FuE-Vorhaben IW 082096 [4] beim Vergleich mit MnZn-Ferrit-gefüllten Einstellungen aber ein etwas niedrigeres Schirmdämpfungsniveau.

Bei den NiZn-Ferriten ist außerdem ein enormer Anstieg der Kosten von ursprünglich 20€/kg zu Projektbeginn auf ca. 40 €/kg [39] im Jahr 2011 zu verzeichnen. Deshalb wurden die etwas preisgünstigeren MnZn-Ferrite eingesetzt. Der Preis der MnZn-Ferrite liegt nach aktuellen Herstellerangaben inzwischen aber auch bei 20€/kg [39].

Die Wärmeleitfähigkeit der weichmagnetisch gefüllten Polymer-MWNT- Schichten konnte dann nach der Substitution des MnZn-Ferrits durch eine preiswerte, wärmeleitende Eisenlegierung FeSc sowohl in den 1K-Verbunden als auch in den zweischichtigen Systemen auf Werte über bzw. nahe 1W/mK angehoben werden.

Beim Durchgang einer elektromagnetischen Welle durch eine A/B- und A/B -Schichtenkonfiguration (aus einer elektrisch leitfähigen Schicht A und einer absorbierenden/magnetischen Schicht B, bei der die Welle entweder zuerst auf A oder B trifft) ist beim Mikrowellenabsorp-

tionsvermögen, das mittels der Reflexionsdämpfung in der Koaxialmesszelle zwischen 40 MHz bis 3,8 GHz erfasst wird, eine starke Richtungsabhängigkeit festzustellen. Die im Frequenzbereich bis 10 GHz vermutete Richtungsabhängigkeit der Schirmdämpfung der Zweischichtverbunde bei unterschiedliche Ausrichtungen der A/B –Schichtenfolge zur Sendeanenne in der ALTRAN-Messkammer wird aber durch eine höhere Mikrowellendurchlässigkeit des Probenaufnehmers der Messzelle in Richtung der Empfangsantenne überlagert.

Messungen der Transmissionsdämpfung in der Koaxialmesszelle bis 3,8 GHz können eine von der Verbundstruktur abhängige Anisotropie der Schirmdämpfung bisher nicht bestätigen. Die Reflexionsdämpfungsmessungen belegen, dass PPS2-Ferrit1 im Gehäuseinneren in der Konfiguration PPS2-5NT-55Ferrit1/PPS2-60Ferrit1 auch als Mikrowellen-absorbierende Schicht wirkt. Die Zweischichtsysteme PPS2-5NT-55Ferrit1/PPS2-60Ferrit1 und PPS2-4NT-65FeSc/PPS2-65FeSc verfügen aber auch über wärmeleitfähige Eigenschaften. Der letztgenannte Zweischichtverbund erreicht entsprechend Tabelle 3A im Anhang Wärmeleitfähigkeiten um 1,1 W/mK.

Zweischichtige Systeme können auch höhere Schirmdämpfungen als entsprechende einschichtige 1K-Verbunde erreichen. Dieses wurde z. B. durch die Kombination elektrisch leitfähiger und hochschirmender Schichten in den Verbunden ABSmo-5NT-55 Ferrit1/ABSmo-5NT-10SF und PPS2-5NT-55Ferrit1/PPS2-5NT-10SF nachgewiesen.

Entsprechend Arbeitspaket 9 wurden die zweischichtigen A/B-Verbundplatten für die Messungen im Absorberraum zu würfelförmigen Gehäusen zusammengesetzt. Aufgrund der vermuteten Richtungsabhängigkeit der Schirmdämpfung und der Mikrowellenabsorption (die durch Reflexionsdämpfungsmessungen erfasst wurde) mussten die Gehäuseeinstellungen in beiden möglichen Schichtenkonfigurationen (A/B- und A/B) untersucht werden.

Bei den Schirmdämpfungsmessungen an den zweischichtigen Gehäuse im Absorberraum konnte wegen der stärkeren Mikrowellendurchlässigkeit der Systeme und infolge starker Messwertschwankungen (durch zusätzliche Leckagen an den Kanten und Ecken der würfelförmigen Proben) eine mögliche Richtungsabhängigkeit von SE weder bewiesen noch widerlegt werden.

Im Frequenzbereich zwischen 30 bis 2000 MHz gemessene Schirmdämpfungen der zweischichtigen Gehäuse im Absorberraum sind allgemein niedriger als bei den einschichtigen Verbunden, weil SE bei den zweischichtigen plattenförmigen Systemen gegenüber den einschichtigen Einstellungen auch erst im Frequenzbereich oberhalb 2 bzw. 3 GHz ansteigt.

Im Falle des aus zwei elektrisch leitfähigen bzw. hochschirmdämpfenden Schichten zusammengesetzten Gehäuses PPS2-5NT 55Ferrit1/PPS2-5NT-10SF konnte die mittlere Schirmdämpfung der einschichtigen Einstellungen PPS2-5NT 55Ferrit1 und PPS2-5NT-10SF bereits unterhalb 2 GHz übertroffen werden.

Gespritzte Sandwichverbundplatten mit einer Matrix aus ABS und PPS wurden entsprechend des Arbeitsplanes im Arbeitspaket 10 hergestellt. Bei den ersten Spritzgussversuchen konnte sich die Kernschicht aufgrund der stark verringerten Fließfähigkeit der MWNT-haltigen Polymere in den Sandwichstrukturen nur ungenügend ausformen. Erhebliche Störungen im äußeren Schichtenaufbau der Sandwichverbunde ergeben sich auch im Falle eines Durchbruchs der Kernkomponente.

Die Fließfähigkeit der MWNT-haltigen Polymerschmelzen konnte in den weiteren Versuchen im Falle der ABS-Matrix mittels leichtfließender Polymermodifikatoren aus Ethylenmethacrylat-Copolymer und beim PPS durch den Einsatz innere Gleitmittel auf Basis von Siloxan/Silicon verbessert werden.

Trotz der geschilderten Probleme im Arbeitspaket 10 wurden durch eine bessere Anpassung der Viskositäten der Schmelzen von Hülle und Kern der Sandwichverbunde im Arbeitspaket 11 auch eine repräsentative Auswahl von Sandwichgehäusen untersucht.

Sandwichgehäuse des Typs $H_{iso}/K_{el}/H_{iso}$ mit einer isolierenden Hülle und einem elektrisch leitfähigen Kern erreichen gegenüber $H_{el}/K_{iso}/H_{el}$ –Einstellungen wegen der höheren Mikrowellendurchlässigkeit zwischen Deckel und Gehäuseunterteil stets geringere Schirmdämpfungen. Deshalb wurden in den weiteren Untersuchungen von Arbeitspaket 10 auch Sandwicheinstellungen des Typs $H_{el}/K_{iso}/H_{el}$ einbezogen.

Spritzgegossene Einkomponenten-Gehäusen aus elektrisch leitfähigen Polymer-Stahlfaser-Kompositen weisen gegenüber den Halbzeugen aus leitfähig gefüllten Polymer-MWNT-Kompositen, Polymer-MWNT-Stahlfaser- oder weichmagnetisch gefüllten Polymer-MWNT-Hybriden [4] allgemein niedrigere Schirmdämpfungen auf, was auch auf die untersuchten Sandwichgehäuse übertragbar ist.

Die stärkere Absenkung der Schirmdämpfung bei stahlfasergefüllten Verbundstrukturen ist mit der starken Separationsneigung der Stahlfaserkomponente beim Spritzguss und den dabei entstehenden Lücken in der Schirmung der Gehäuse zu erklären.

Die Untersuchungen wurden deshalb im Arbeitspaket 12 auch auf Sandwicheinstellungen des Typs $H_{el}/K_{el}/H_{el}$ und $H_{el}/K_{magn}/H_{el}$ ausgeweitet, bei denen die äußeren Schichten aus elektrisch leitfähigen Polymer-MWNT-Kompositen sowie weichmagnetisch gefüllten Polymer-MWNT-Hybriden zusammengesetzt sind. Als Beispiel für eine hochschirmdämpfende Einstellung des Typs $H_{el}/K_{el}/H_{el}$ ist der Sandwichverbund ABSmo3-11,11NT/ABSmO-4NT-65FeSc/ABSmO3-11,11NT $H_{el}/K_{iso}=48:52$ zu nennen, bei dem SE im Frequenzbereich von 1 bis 10 GHz zwischen 40 bis 50 dB liegt.

Im Arbeitspaket 12 sollten auch Sandwichverbundplatten mit einem isolierenden oder magnetischen Kern und einer elektrisch leitfähigen Hülle aus einem besonders leitfähigen Polymer-MWNT-Komposit oder eines -Hybrids des Typs $H_{el}/K_{iso}/H_{el}$ und $H_{el}/K_{magn}/H_{el}$ hergestellt werden. Von Interesse ist dabei der Einfluß der äußeren Schichten der Sandwichstrukturen auf die Schirmdämpfung, das Mikrowellenabsorptionsvermögen und die thermische Leitfähigkeit der Systeme.

Am plattenförmigen Sandwichverbund PPS4-5NT-60FeSc/PPS4-65FeSc/PPS4-5NT-60FeSc des Typs $H_{el}/K_{magn}/H_{el}$ (mit $H_{el}/K_{magn}=57:43$) konnten bei Verwendung einer elektrisch und thermisch hochleitfähigen Hülle bereits Schirmdämpfungen über 50 dB und eine Wärmeleitfähigkeit nahe 1W/mK nachgewiesen werden.

Favorisiert wurden wegen einer möglichen Kosteneinsparung dann Sandwicheinstellungen vom Typ $H_{el}/K_{iso}/H_{el}$, die im Arbeitspaket 14 auch zu Sandwichgehäusen verarbeitet wurden. In der Kernschicht dieser Verbund kann eine reine Polymermatrix oder vorzugsweise auch ein Polymer-Glasfaser-Komposit enthalten sein. Ein typisches Beispiel für eine solche Einstellung ist der plattenförmige Sandwichverbund PPS4-10NT/PPS4-40GF/PPS4-10NT der Zusammensetzung $H_{el}/K_{iso}=71:29$. Bei 29 Vol% des glasfasergefüllten PPS-Kerns nimmt die Schirmdämpfung gegenüber einem PPS-Verbund mit 10 Ma% nur geringfügig ab.

Weich-Hart-Sandwichverbunde mit einer schirmdämpfenden TPE-Hülle und einem gefüllten oder ungefüllten ABS-Kern standen im Mittelpunkt von Arbeitspaket 13.

Einschichtige elektrisch leitfähige TPE-MWNT-Komposite liefern im überperkolierten Bereich vergleichsweise geringere elektrische Leitfähigkeiten und daher auch niedrigere Schirmdämpfungen als die ABS-MWNT- oder die PPS-MWNT-Einstellungen, weshalb auch die Schirmdämpfungen der TPE-ABS-Sandwichverbunde vom Typ $H_{el}/K_{iso}/H_{el}$ oder $H_{el}/K_{magn}/H_{el}$ deutlich abgesenkt sind.

Lediglich im System TPE-5NT-10SF/ABSmO3-5NT-55Ferrit1/TPE-5NT-10SF des Typs $H_{el}/K_{el}/H_{el}$ bei $H/K=50:50$ mit dem schirmdämpfenden ABS-Kern konnte im Frequenzbereich von 2 bis 10 GHz eine relativ hohe Schirmdämpfung zwischen 45 bis 52 dB eingestellt werden. Gespritzte Platten und Gehäuse aus dem Sandwichverbund TPE-5NT-10SF/ABSmO3-5NT-55Ferrit1/TPE-5NT-10SF erreichen aber keine zufriedenstellende Bauteilqualität.

Die ABSmo3-5NT-55Ferrit1-Kernschicht wurde wegen der hohen Viskosität und den längeren Fließwege der Schmelze im Gehäusewerkzeug nur noch unzureichend im Sandwichverbund ausgeformt.

An den plattenförmigen Sandwichverbunden TPE-5NT-10SF/ABS/ TPE-5NT-10SF mit $H_{el}/K_{iso} = 49: 51$ und TPE-5NT-55Ferrit1/ABS/TPE-5NT-55Ferrit1 mit $H_{el}/K_{iso} = 47: 53$ des Typs $H_{el}/K_{iso}/H_{el}$ konnten nur noch mittlere Schirmdämpfungen um 20 dB nachgewiesen werden. Die Reflexionsdämpfungsmessungen bis 3,8 GHz in der Koaxialmesszelle lassen bei der Einstellung TPE-5NT-55Ferrit1/ABS/TPE-5NT-55Ferrit1 bei einem Wert von maximal 7,2 dB aber auf ein relativ hohes Mikrowellenabsorptionsvermögen des Sandwichsystems schließen.

Die allgemein moderat schirmdämpfenden TPE-ABS-Sandwichverbunde (mit einem harten ABS-Kern) könnten aber wegen der elastischen Eigenschaften der TPE-Hülle und aufgrund des höheren Mikrowellenabsorptionsvermögens der Systeme für einen praktischen Einsatz im HF-Bereich von Interesse sein.

Unter Berücksichtigung möglichst ähnlicher bzw. angenäherter Viskositäten der Schmelzen von Hülle und Kern der Sandwichsysteme sowie der Erfahrungen bezüglich der Verarbeitungstemperaturen und -drücke aus den Arbeitspaketen 11 bis 13 beim Sandwichspritzguss konnten im Arbeitspaket 14 dann im kleintechnischen Maßstab bei weitgehend stabilen Prozessbedingungen verschiedene Versuchsserien der ABS-, PPS- und TPE-Sandwichgehäuse verspritzt werden.

Das Sandwichgehäuse ABSmo3-11,11NT/ABSm0-4NT-65FeSc/ABSm03-11,11NT mit $H_{el}/K_{iso}=48:52$ erreicht oberhalb 1500 MHz eine höhere Schirmdämpfung als das einschichtige Referenzgehäuse aus ABSmo-4NT-65FeSc und oberhalb 1000 MHz als das ABSmo-11,11MWNT-Gehäuse.

Die Weich-Hart-Sandwichgehäuse mit einem ABS-Kern (ungefüllt oder mit einer absorbierenden weichmagentischen Füllstoffkomponente) und einer elektrisch leitfähig gefüllten TPE-Hülle weisen nur geringe und günstigstenfalls noch mittlere Schirmdämpfungen auf.

Aufgrund der relativ niedrigeren elektrischen Leitfähigkeit der TPE-MWNT-Komposite und der MWNT- gefüllten TPE-Hybride und der damit verbundenen geringeren Schirmdämpfung dieser Einstellungen (vgl. Abb. 8a und b), kann in den Hüllen der Sandwichgehäuse auch nur eine vergleichsweise niedrige Leitfähigkeit generiert werden. Deshalb wird die elektrische Kontaktierung zwischen den Gehäuseteilen auch nicht verbessert, weshalb der im Projektantrag anvisierte Anstieg der Schirmdämpfung der TPE-ABS-Sandwichgehäuse bisher nicht erreicht ist.

Die Herstellung effizient schirmdämpfender Sandwichgehäuse ist insbesondere durch den Einsatz hochleitfähiger PPS-MWNT-Komposite und –Hybridschichten in der Hülle der PPS-Sandwichstrukturen möglich.

Bei den im Arbeitspaket 14 hergestellten schirmdämpfenden Sandwichgehäusen aus PPS ist sowohl eine erhebliche Füllstoffreduktion als auch die Herstellung wärmeleitfähiger Systeme gelungen.

Der MWMT-Füllstoffanteil wurde beim Sandwichgehäuse der Zusammensetzung PPS4-6NT/PPS4-0/ PPS4-6NT (mit $H_{el}/K_{iso} = 61:39$) stark abgesenkt. Eine Kostensparung setzt entsprechend Kapitel 8.4 aber den Einsatz eines glaserfasergefüllten PPS-Kerns voraus.

Bezogen auf den Gesamtverbund ist beim Einsatz von lediglich 3,7 Ma% des MWNT-Füllstoffes noch eine mittlere Schirmdämpfung des Gehäuses von 33 dB erreichbar.

Am Sandwichgehäuse der Einstellung PPS4-5NT-60FeSc/PPS4-65FeSc/PPS4-5NT-60FeSc mit einem $H_{el}/K_{magn} = 56:44$ wurden im Absorberraum eine mittlere Schirmdämpfung >31 dB

gemessen. Eine mögliche Kosteneinsparung beruht hier auf der Verringerung des MWNT-Gehalts durch eine weichmagnetische Komponente und schließlich auf der Substitution des höherpreisigen Ferrits durch eine sehr preiswerte Eisenlegierung.

Durch die Fe/MWNT-Füllstoff-Kombination im Sandwichverbund nimmt die Wärmeleitfähigkeit der Gehäusewände gegenüber den Ferrit/MWNT-gefüllten Einstellungen merklich zu.

8. Wirtschaftliche Verwertung der Vorhabensergebnisse, aktualisierter Verwertungsplan

8.1 Anwendungsbereiche für schirmdämpfende und wärmeleitfähige Polymergehäuse

Die Innovationen auf dem Gebiet der Mikroelektronik haben die Automatisierung in der Produktion weiter vorangetrieben und völlig neue Entwicklungen im Bereich der Unterhaltungselektronik, Computertechnik und bei den Kommunikations- sowie bei den Transportsystemen initiiert.

Durch die Einführung und die Nutzung einer wachsenden Anzahl mikroelektronischer und elektrischer Einrichtungen, die zum Teil im Hochfrequenzbereich arbeiten, ist aber auch die Zahl möglicher Radio- und Mikrowellen-emittierender Störquellen erheblich angestiegen.

Die elektromagnetische Beeinflussung (Electromagnetic Interference-EMI) von elektronischen Systemen durch elektromagnetische Wellen und Felder kann die Betriebssicherheit der Elektronik stark beeinträchtigen und schließlich auch zu deren Ausfall führen.

Infolge der zunehmenden Kompaktheit und der wachsenden Leistungsdichte der elektronischen Baugruppen müssen sowohl die gestiegenen Erfordernisse der elektromagnetischen Verträglichkeit (EMV) der Systeme als auch die Problem zur Entwärmung der Elektronik gelöst werden.

Elektrisch leitfähige Polymergehäuse mit einer wärmeleitenden Additivfüllung sind sowohl für den Schutz der elektronischen Baugruppen vor elektromagnetischer Beeinflussung als auch gegen eine Überhitzung der Elektronik einsetzbar.

Im vorliegenden FuE-Projekt konnten in die Gehäuse durch die Verwendung mehrschichtiger verspritzbarer Verbunde z. T. aber auch völlig konträre Materialeigenschaften integriert werden.

In den Gehäusematerialien wurden insbesondere Schichten mit elektrisch leitfähigen und isolierenden oder schirmdämpfenden und absorbierenden /magnetischen Eigenschaften miteinander kombiniert.

Entsprechend des Projektantrages wurden hierfür mehrschichtige Gehäusematerialien im Zweikomponenten- oder Sandwichspritzguss aus Kohlenstoff-Nanoröhren-haltigen Polymerverbunden oder aus Polymer-MWNT- Hybriden mit einer weichmagnetischen oder Stahlfaserausfüllung hergestellt.

Die gewonnenen zwei und dreischichtigen Gehäuse sind schirmdämpfend und können bei Verwendung spezieller Additivmischung der Kohlenstoff-Nanoröhren mit den weichmagnetischen Ferriten oder dem Fe-Füllstoff auch mit einer wärmeleitfähigen Funktion ausgestattet werden.

Kabeldurchführungen -oder Lüfteröffnungen erhöhen die Mikrowellendurchlässigkeit der Gehäuse, weshalb die Schirmdämpfung unter praktischen Bedingungen ggf. noch zusätzlich abgesenkt wird.

Zweischichtige Gehäusematerialien mit einer reflektierenden und schirmdämpfenden Schicht an der Außenseite und einer Mikrowellen-absorbierenden Schicht im Gehäuseinneren dämp-

fen die eingedrungene Strahlung besser als eine Gehäusestruktur, die nur aus einer reflektierenden Schicht oder zwei reflektierenden Schichtlagen aufgebaut ist.

Dadurch können empfindliche elektronische Baugruppen im Gehäuseinneren besser vor einer extern wirkenden elektromagnetischen Störung geschützt werden.

Mögliche Anwendungen für zweischichtige Kunststoffverbunde, die aus Polymer-MWNT- und weichmagnetisch gefüllten Polymer-MWNT-Schichten bestehen und sowohl schirmdämpfende, Mikrowellen-absorbierende als auch wärmeleitende Eigenschaften aufweisen, sind nachfolgend aufgeführt :

- Schirmdämpfende und (im Inneren) absorbierende Gehäuse für elektronische wärme-generierende Baugruppen zum Schutz vor elektromagnetischer Beeinflussung und Überhitzung, die insbesondere im Bereich Automotive Electronics, Maschinenbau und Rechentech-nik zum Einsatz kommen.

- Gehäusekomponenten und Trennwände in Gehäusen medizinischer Geräte, die eine wärme-empfindliche und EMI-sensible Elektronik enthalten, wobei die elektromagnetische Feldstärke im Gehäuseinneren durch die absorbierende Schicht abgesenkt wird.

In den Sandwichgehäusen kann durch das Einbringen eines isolierenden oder weichmagnetischen Kerns (insbesondere bei Fe-gefüllten Einstellungen) dann ein Teil des MWNT-Füllstoffs bzw. der verwendeten MWNT/Stahlfaser-Additivmischung der schirmdämpfenden Gehäuse eingespart werden, wobei aber noch ein mittleres und teilweise auch ein hohes Niveau der Schirmdämpfung vorliegt.

Die Schirmwirkung der Sandwichverbunde nimmt je nachdem ob eine elektrisch leitfähige/schirmdämpfende oder isolierende bzw. absorbierende/magnetische Kernschicht eingesetzt wurde gegenüber den 1K-Verbunden entsprechend zu oder ab, wobei sich das Mikrowellenabsorptionsvermögen (wie bei den Zweischichtverbunden zwischen 1 bis 3,8 GHz) gegenläufig zur Schirmdämpfung verhält.

Sandwichverbunde mit einer isolierenden Kernkomponente und einer elektrisch leitfähigen Hülle zeigen bei abgesenkter Schirmdämpfung stets auch eine Zunahme des Mikrowellenabsorptionsvermögens.

Durch die Herstellung schirmdämpfender und wärmeleitfähiger Platten oder kompletter Gehäuse der Sandwichstrukturen des Typs $H_{el}/K_{iso}/H_{el}$ und $H_{el}/K_{magn}/H_{el}$ kann der Gehalt höherpreisiger Füllstoffe in der Kernschicht der Verbunde reduziert werden, was ein erhebliches Einsparpotenzial bietet.

Insbesondere $H_{el}/K_{iso}/H_{el}$ -Sandwichverbunde mit einer ungefüllten Polymermatrix im Kern können wegen des niedrigeren Kosten z. B. zur Einhausung elektronischer Komponenten und Bauteile in Computern und für die Elektronik im Bereich der Transportsysteme in schirmdämpfende Gehäuse für eine Mittel- oder Großserienfertigung eingesetzt werden.

8.2 Schilderung der Markt- und Wettbewerbssituation

Polymerbasierte Gehäuse mit schirmdämpfenden und thermisch leitfähigen Eigenschaften konkurrieren mit reinen Metallgehäusen und auch mit metallisch beschichteten Gehäusen.

Im Gegensatz zu den Metallgehäusen sind in den schichtenförmig strukturierten Polymergehäusen aber völlig gegensätzliche Materialeigenschaften durch die Kombination elektrisch/thermisch leitfähiger und isolierender oder schirmdämpfender und absorbierender/weichmagnetischer Schichten integrierbar.

Ein wesentlicher Vorteil der untersuchten mehrschichtigen Polymergehäuse ergibt sich auch durch die beim 2K-Spritzguss oder Sandwichspritzguss gleichzeitige Implementierung von schirmdämpfenden und auch absorbierenden Funktionalitäten der Schichten, was bei der Herstellung von 1K-Polymergehäusen nicht erreichbar ist.

Die zwei- und dreischichtigen Gehäusematerialien können durch das Einbringen füllstoffärmerer oder auch ungefüllter Polymerschichten auch preiswerter als einschichtige Kunststoffverbunde gefertigt werden.

Da die Stückzahlkosten durch eine Metallisierung der Gehäuse gegenüber elektrisch leitfähigen 1K-Spritzgussverbunden für die EMV bereits deutlich ansteigen [40], ist die Herstellung von Verbunden mit metallisierter Kunststoffoberfläche im Vergleich zum 2K- bzw. Sandwichspritzguss der schirmdämpfenden Polymergehäuse noch kostenintensiver.

Ähnlich wie einschichtige thermoplastische Polymersysteme können die im Projekt untersuchten zwei- und dreischichtigen Polymerhalbzeuge gegenüber Metallgehäusen auch in höherer Stückzahl, schneller und mit niedrigeren spezifischen Gewichten gefertigt werden [41].

Die mehrschichtigen Kohlenstoff-Nanoröhren –haltigen Polymerverbunde weisen gegenüber metallischen Werkstoffen auch bei Verwendung weichmagnetischer Füllstoff-Komponenten noch ein erhebliches Leichtbaupotenzial auf, was beim Vergleich der mittleren Verbunddichten mit dem ρ -Wert von Aluminium sichtbar ($2,7 \text{ g/cm}^3$) wird.

Der zweischichtige plattenförmige Verbund bzw. das Gehäuse aus PPS2-5NT-55Ferrit/PPS2-60Ferrit, welches schirmdämpfend, absorbierend und wärmeleitfähig ist, erreicht eine mittlere Dichte von ca. $2,325 \text{ g/cm}^3$. Dagegen weist das im Hochfrequenzbereich höherschirmdämpfende Sandwichgehäuse ABSmo3-11,11NT/ABSmo-4NT-65FeSc/ABSmo3-11,11NT bei einem Volumenverhältnis von $H_{el}/K_{el}=48:52$ nur eine Dichte von $1,75 \text{ g/cm}^3$ auf.

Beim Sandwichgehäuse PPS4-5NT-10SF/PPS4-0/ PPS4-5NT-10SF mit $H_{el}/K_{iso}=69:31$, mit der bisher höchsten gemessenen Schirmdämpfung im Absorberraum, beträgt die mittlere Verbunddichte nur $1,44 \text{ g/cm}^3$.

Entsprechend der im Kapitel 2 durchgeführten Literatur –und Patentrecherche wurden zunächst nur Ergebnisse zum Einsatz von 2K-Spritzgussverfahren sowie der Sandwichspritzgusstechnik für die Herstellung von PP-Carbon Nanotube -Verbunden [10] und Polypropylen-Carbon-Nanofaser- Komposite [11,12] ohne Bezug zur Schirmdämpfung gefunden. Im Patent US2010/0096181 der Kabushiki Kaisha Asahi Rubber [P3] werden aber mehrschichtige Silikonelastomere oder PUR-Schichtsysteme für die Schirmdämpfung mit einem Carbonfüllstoff wie MWNT beansprucht, die ggf. auch mittels des Co-Injections Moulding-Verfahrens verarbeitbar sind.

Während der Laufzeit des Projektes sind aber keinerlei Veröffentlichungen zu verspritzbaren MWNT-haltigen Zweischichtverbunden oder dreischichtigen Sandwichsystemen bekannt geworden, die gleichzeitig eine schirmdämpfende, absorbierende und thermisch leitfähige Funktion aufweisen.

8.3 Charakterisierung der Marktgröße und der Marktentwicklung

Zur Bewertung der Marktgröße wurde aus der Branche der Kunststoff- und Metallgehäuseproduzierenden Unternehmen nach Herstellern von schirmdämpfenden und thermisch leitfähigen Gehäusen gesucht.

Tabelle 8: Übersicht von Unternehmen im In- und Ausland, die Metall- und Kunststoffgehäuse für die EMV und zum Teil auch für Entwärmung herstellen

Unternehmen	Sitz	Produkte/Beschreibung
MENTEC GMBH	67304 EISENBERG, RHEINLAND-PFALZ	Systemanbieter für individuelle Kunststoffgehäuse auch für EMV-Anforderungen
G.W.P. Manufacturing Services AG	12277 Berlin Deutschland	Kundenspezifische Metall- und Kunststoffgehäuse in kleinen und mittleren Losgrößen. Letztere können auch mittels Mehrkomponenten-Spritzguss gefertigt werden.
Odenwälder Kunststoffwerke Gehäusesysteme GmbH	74722 Buchen/ Deutschland	Herstellung von Kunststoffgehäusen auch in EMV-Ausführung durch Alu-Beschichtung
Hintsteiner GmbH_Hintsteiner GmbH / Carbon-Solutions	A-8644 Müritz Austria	Entwicklung und Herstellung von Kunststoffkomponenten bzw. Formteilen aus Kunststoff (GFK, CFK) und Gehäusen, die auch Carbonfasern enthalten.
Dynarep Electronic Vertriebs GmbH	82131 Gauting Deutschland	Die EMV der Kunststoffgehäuse wird über spezielle Lackierungen erreicht.
Fibox Oy Ab	FI-02150 ESPOO FINLAND (Fibox GmbH, D-32457 Porta Westfalica)	Kunststoffgehäuse auch in EMV-Ausführung, die vor allem in der Industrie, für Automotive und auch in der Informations-, Kommunikations- oder Medizintechnik eingesetzt werden.
BOPLA Gehäusesysteme GmbH	D32257 Bünde/ Deutschland	Metall- und Kunststoffgehäuse, schirmdämpfend und wärmeableitend aber aus Metall
AVS Phoenix Mecano GmbH Rose Systemtechnik	A-1230 Wien, Austria und weltweit	Metall- und Kunststoffgehäuse und auch metallisierte Kunststoffgehäuse für EMV
Schroff GmbH Pentair technical Products	75334 Straubenhardt Deutschland und weltweit	Hersteller von Metall- und Kunststoffgehäusen für Industrie und Bahntechnik auch für EMV sowie entwärmbare Systeme
HALA Contec GmbH & Co. KG	D-85521 Ottobrunn	Wärmeleitmaterialien und EMV-Folien
PacTec	Concordville, PA 19331 USA	Kunststoffgehäuse für elektronische Anwendungen, die schirmdämpfend ausgerüstet sind. Hinweise auch auf entwärmbare Gehäusesysteme.
Laird Technologies	Headquarter in London UK, weltweit	Schirmdämpfende und thermische leitfähige Komponenten (TIM) für elektronische Anwendungen.

In Tabelle 8 aufgeführte Firmen stellen für die Industrie, Kommunikation/IT, Verkehrstechnik, Energie zum Teil Gehäuseschränke aber auch transportable Kleingehäuse sowie spezielle Elektronikgehäuse aus Metall- und Kunststoffen her. An Hand der Übersicht der Herstellerfirmen in Tabelle 8 kann in Deutschland und auch weltweit auf einen hohen Bedarf an EMV-gerechten Kunststoffgehäusen und auch thermisch leitfähigen Gehäusekomponenten für die Entwärmung geschlossen werden.

In der Studie der BBC-Research Market Forecasting aus dem Jahr 2011 [42] wird ein weltweiter Anstieg des Marktanteils für sämtliche produzierte Stoffklassen der EMI/RFI-dämpfenden Materialien prognostiziert. Insbesondere bei den elektrisch leitfähigen Polymeren wird eine Zunahme des Marktanteils im Zeitraum von 2011 bis 2016 von 500 auf etwa 563 Mill. US Dollar erwartet, während der Markt für Lamine und Folien (einschließlich polymerbasierter Systeme) von 129 auf 174 Mill. US Dollar pro Jahr anwachsen soll. Hiervon sollte auch das Marktsegment für schirmdämpfende Polymergehäuse profitieren.

In der Recherche zum Weltmarkt für Entwärmungstechnologien (Thermische Management Products) der BBC [43] wird ein Anstieg von 8 Mrd. US-Dollar im Jahr 2011 auf 10,9 Mrd. im Jahr 2016 vorhergesagt. Hardware, wie Ventilatoren, Gebläse und Wärmeesenken machen dabei etwa 84% des Marktanteils aus, während die Anteile für Software, thermische Interface Materialien und Substrate jeweils zwischen 4 bis 6% liegen sollen.

Speziell bei den thermischen Interface-Materialien (TIM) wurde der globale Marktanteil im Jahr 2011 auf 425,8 Millionen US-Dollar beziffert [44]. Hier wird in der Marktstudie ein Wachstum für 2016 auf 626,8 Mill. US-Dollar erwartet. Der Anteil der wärmeleitfähigen Polymerkomposite beträgt dabei 87,6%.

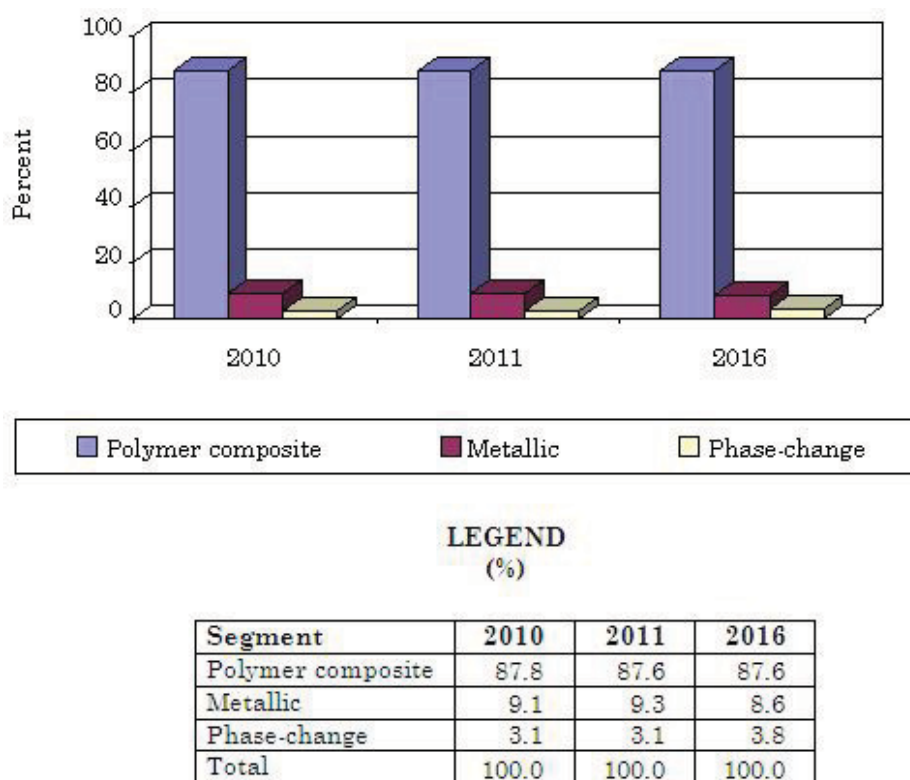


Abb. 47: Anstieg des globalen Marktanteils für thermisch leitfähige Interfacematerialien von 2010 bis zum Jahr 2016. Entn. aus BBC Research Report Code: SMC071A [44]

Für die im Projekt untersuchten mehrschichtigen Polymer-MWNT-Komposite und Hybride ist demnach sowohl für EMV- als für Entwärmungsaufgaben auch ein Markt verfügbar.

8.4 Marketing- und Vertriebskonzept für das neue Erzeugnis und Vergleich der Bauteilkosten

Die Polymerkomposite und -hybride mit den enthaltenen Kohlenstoff-Nanoröhren können mit kommerziell verfügbarer Extrusionstechnik hergestellt werden.

In den spritzgussverarbeitenden Unternehmen sollten für eine industrielle Fertigung der zwei- und dreischichtigen Gehäusematerialien auch Verfahren der Zweikomponenten- und der Sandwichspritzgusstechnik etabliert sein, wofür möglichst auch ein eigener Werkzeugbau erforderlich ist. Ein Teil der bekannten klein- und mittelständigen Spritzgussfirmen in der Region Thüringens und in benachbarten Bundesländern, die auch Kunden des TITK und der OMPG sind und selbst Werkzeugbau betreiben, setzen neben dem Einkomponenten-Spritzguss auch die Mehrkomponenten-Spritzgusstechnik ein.

Die Forschungsergebnisse des Projektes sind daher allgemein für kleine und mittelständische Spritzgussfirmen von Interesse.

Ein Vertrieb der schirmdämpfenden und thermisch leitfähigen Polymer-MWNT-Ferrit- oder der weichmagnetisch gefüllten Polymer-CNT-Fe-Compounds ist durch eine eigene Vermarktung im TITK sowie über Dienstleistungsangebote des Tochterunternehmens OMPG möglich.

Die nachfolgend durchgeführte Bauteilkostenberechnung orientiert sich überwiegend an den ermittelten Materialkosten der verspritzten Compounds, die unter Einbeziehung unterschiedlicher Investitionsaufwendungen der Spritzgussverfahren einen relativen Kostenvergleich der ein-, zwei- und dreischichtigen Gehäuse ermöglicht. Damit stellt die vorliegende Bauteilkostenberechnung keine Erzeugniskalkulation dar.

Bei der Ermittlung der Bauteilkosten der einschichtigen Gehäuse wurden für 100 cm³ Schussvolumen in Tabelle 9 auch die Kosten für die Compoundherstellung vernachlässigt. Die tatsächlichen Kosten für die Extrusion liegen um maximal 0,50 €/kg je Compound höher, was die Bauteilkosten für den 1K- und auch den Mehrkomponentenspritzguss in Tabelle 9 und 10 gleichermaßen anhebt.

Werkzeuge für den Zweikomponentenspritzguss sind auch aufwendiger konstruiert und damit teurer als 1K-Werkzeuge. Berücksichtigt wurden daher zusätzliche Kosten beim Zweikomponenten- und dem Sandwichspritzguss, die durch den Einsatz spezieller Werkzeuge und die Nutzung der Indexplatte (Sandwichzwischenplatte) entstehen.

Im Projekt lag das Gesamtvolumen von Deckel und Gehäuseunterteil der gespritzten 1K- und Sandwichgehäuse bei ca. 90 cm³ und bei einem aus den 2K-Platten zusammengesetzten Gehäuse etwa bei 150 cm³.

Für den Zweikomponentenspritzguss kleiner und mittelgroßer Gehäuse (zwischen 60 und 150 cm³ Volumen) wurde ein Anstieg der Werkzeugkosten gegenüber den 1K-Gehäusen von 10.000 € auf 20.000 € angenommen, wobei bereits von einer vorhandenen 2K-Spritzgussmaschine in dem Unternehmen ausgegangen wird.

Aufgrund der höheren Werkzeugkosten beim 2K-Spritzguss resultieren bei einer Losgröße von 30.000 Gehäusen dann zusätzliche Kosten von ca. 0,33 € je gespritztes Halbzeug.

Bei angenommenen Anschaffungskosten von 30.000 € für eine Indexplatte und einer Losgröße von jeweils 30.000 Sandwichgehäusen und weiteren 90.000 Stück zufertigenden Sandwichhalbzeugen (insgesamt 120.000 Sandwichbauteile) steigen die Kosten je gespritztes Bauteil um 0,25 € an.

Tabelle 9: Bauteilkosten für verspritzte 1K-Gehäuse von insgesamt 100 cm³ Schußvolumen

1K-Gehäuse	Preis der Einzelkomponenten €/kg #	Compound-Preis €/kg	Dichte g/cm ³	Schußgew. in g für 100 cm ³ Vol.	Bauteilkosten in € /100 cm ³
ABSmO-15SF	1,05+0,4+12	13,45	1,2534	125,34	1,686
10% Elvaloy					
ABS-3NT	1,455+2,25	3,705	1,0528	105,28	0,39
ABS-11,11NT	1,333+8,332	9,665	1,0891	108,91	1,053
ABSmO3-11,11NT	1,093+0,64+8,332	10,065	1,0704	107,04	1,077
16% Elvaloy 1820 AC					
ABSmO-4NT-65FeSc	0,315+0,4+3+0,975	4,69	2,3763	237,63	1,114
10% Elvaloy 1125 AC					
ABSmO-65FeSc	0,375+0,4+0,975	1,75	2,2811	228,11	0,399
10% Elvaloy 1125 AC					
TPE-5NT-55Ferrit	1,60+3,75+11	16,35	1,8107	181,11	2,961
PPS4-6NT	15,04+4,5	19,54	1,3688	136,88	2,675
PPS2-10NT	14,4+7,5	21,9	1,3816	138,16	3,026
PPS2-4NT-65FeSc	4,96+3+0,975	8,935	2,9023	290,23	2,593
PPS2-5NT-60FeSc	5,6+3,75+0,9	10,25	2,6823	268,22	2,749
PPS2-65FeSc	5,6+0,975	6,575	2,8463	284,63	1,871
PPS2-5NT-55Ferrit1	6,4+3,75+11	21,15	2,2756	227,56	4,813
PPS2-60Ferrit1	6,4+12	18,4	2,3736	237,36	4,367
PPS4-15SF	13,33+12	25,33	1,5335	153,35	3,884
PPS4-5NT-10SF	13,42+3,75+8	25,17	1,4855	148,55	3,739

Anmerkungen:

Der Preis für 1000 kg MWNT (=NT) der Fa. Nanocyl liegt bei etwa 75 €/kg [45]. Ein Batch Bekishield GR mit 75% Faseranteil kostet bei einer Abnahmemenge von 1000 kg ca. 60 €/kg [46]. Für die reine Stahlfaserkomponente ergeben sich damit Kosten von 80€/kg. Die Kosten für MnZn-Ferrite liegen bei einer Abnahmemenge von 1000 kg bei 20 €/kg und bei einem Roheisenprodukt ohne isolierende Umhüllung der Partikeln bei 1,50 €/kg [39].

Die Preise für die Polymermatrizes bei einer Mindestabnahme von 1 t ergeben sich bei ABS zu 1,50 €/kg (Plasticker, März 2012.), PPS zu 16 €/kg (Pro-Plast, Juni 2012) und für TPE (Pro-Plast Juni 2012) etwa zu 4 €/kg. Bei Ethylenacrylat-Copolymer-Modifikatoren und einer Abnahmemenge von 1,25 t [47] liegt der Preis noch unterhalb 4 €/kg.

#) Angegeben sind die anteilige Kosten in der Reihenfolge Matrix, Modifikator, Füllstoff(e).

Tabelle 10: Bauteilkosten mehrschichtiger Gehäuse von 100 cm³ Spritzgussvolumen mit und ohne zusätzliche Investitionskosten für ein 2K-Werkzeug und die Indexplatte

Zweischichtverbundgehäuse	Schußgew. in g für je 50 cm ³	Preis in €/100cm ³ Bauteil	Summe der Bau- teilkosten einschl. Kosten f. 2K-Werkzeug	Interessante Kombination d. Eigenschaften Einsparung ge- genüber schirmd. 1K
ABSMo-15SF/ABS-3NT	62,67+52,64	0,843+0,195	1,038	+
			1,368	ja (0,318 €)
ABSMo-4NT-65FeSc/ABSMo-65FeSc	118,8+114,1	0,557+0,200	0,757	+
			1,087	ja (0,027 €)
PPS2-5NT-55Ferrit1/PPS2-60Ferrit1	113,8+118,7	2,406+2,184	4,59	+
			4,92	nein (-0,107€)
PPS2-10NT/PPS2-60Ferrit1	69,08+118,7	1,513+2,184	3,697	+
			4,027	nein (-1,001€)
PPS2-5NT-60FeSc/PPS2-65FeSc	134,1+142,3	1,375+0,936	2,311	++
			2,641	ja (0,108€)
PPS2-4NT-65FeSc/PPS2-65FeSc	145,1+142,3	1,297+0,936	2,233	++
			2,563	ja (0,030€)
Sandwichgehäuse, Typ, H/K-Volumenverhältnis	Schußgew. in g für Hülle/Kern	Preis in €/100cm ³ Bauteil	Summe der Bau- teilkosten einschl. Kosten f. Indexplatte	Interessante Komb d. Eigenschaften Einsparung ge- genüber 1K
ABSMo3-11,11NT/ABS/...	73,86/ 32,24	0,744+0,048	0,792	0
Typ H _{el} /K _{iso} /H _{el} , H _{el} /K _{iso} =69:31			1,042	ja (0,035€)
ABSMo3-11,11NT/ABSMo-4NT-65FeSc/...*	51,38/123,6	0,517+0,580	1,097	++
Typ H _{el} /K _{el} /H _{el} , H _{el} /K _{el} =48:52			1,347	nein (-0,233€) *
TPE-5NT-55Ferrit1/ABS/... **	85,10/55,12	1,391+0,083	1,474	(+)
Typ H _{el} /K _{iso} /H _{el} , H _{el} / K _{iso} = 47: 53 für Platte			1,724	ja (1,237€)
PPS4-6NT/PPS4-0/....	83,50/52,65	1,632+0,842	2,474	+
Typ H _{el} /K _{iso} /H _{el} , H _{el} / K _{iso} =61:39			2,724	nein (-0,049€)
PPS4-15SF/PPS4-0/...	104,3/43,2	2,641+0,691	3,332	0
Typ H _{el} /K _{iso} /H _{el} , H _{el} / K _{iso} =68:32			3,582	ja (0,302€)
PPS4-5NT-10SF/PPS4-0/...	102,5/41,85	2,58+0,67	3,25	+
Typ H _{el} /K _{iso} /H _{el} , H _{el} / K _{iso} =69:31			3,50	ja (0,239€)
PPS4-5NT-60FeSc/PPS4-65FeSc/ ...	150,2/125,2	1,540+0,823	2,363	++
Typ Hel /K _{magn} /Hel Hel/ K _{magn} =56:44			2,613	ja (0,136€)

Anmerkungen:

* Bezugspunkt ist bei diesem Sandwichgehäuse der einschichtige schirmdämpfende Verbund ABSmo-4NT-65FeSc. Gegenüber ABSmo3-11,11NT ergeben sich Mehrkosten von 0,27 €/Bauteil.

** Die Sandwichplatte des TPE-5NT-55Ferrit1/ABS/ TPE-5NT-55Ferrit1 erreicht noch eine mittelmässige Schirmdämpfung und wirkt oberhalb 3 GHz auch als Mikrowellenabsorber.

Falls die spritzgussverarbeitende Firma bereits eine Indexplatte für den Mehrkomponentenspritzguss einsetzt und die bisherigen 1K-Werkzeuge für die Gehäuse verwendbar sind, können die Kosten in Tabelle 9 direkt mit den Angaben der Spalte "Bauteilkosten" der Tabelle 10 (ohne zusätzlichen Kosten für die Maschinenkomponente) verglichen werden.

Erforderliche zusätzliche Investitionen für den Spritzguss von 2K- oder Sandwichverbunden werden als blauegedruckte Zahlen in "Summe Bauteilkosten" in €/Spritzgussteil in der Tabelle 10 aufgeführt.

In der letzten Spalte der Tabelle 10 wurden Anmerkungen zu interessanten Eigenschaftskombinationen der mehrschichtigen Gehäusematerialien aus den Tabellen 6 und 7 übernommen.

Materialeinsparungen in €/Bauteil gegenüber den 1K-Referenzgehäusen in Tabelle 9 werden in Tabelle 10 als grün gedruckte Zahlen ausgewiesen.

Beim zweischichtigen Gehäuse der Einstellung ABSmo-15SF/ABS-3NT und den weichmagnetischen Zweischichtsystemen auf Basis Polymer-MWNT-Fe/Polymer-Fe in Tabelle 10 ist gegenüber den schirmdämpfenden einschichtigen Verbunden in Tabelle 9 prinzipiell eine Kosteneinsparung möglich.

Der Preisanstieg bei Ferrit-Neuware von 10€/kg auf 20 €/kg im Zeitraum von 2008 bis 2011 [39] erhöht aber die Materialkosten für die Polymer-MWNT-Ferrit-Komposite in Tabelle 9 enorm, was sich auch auf die Gehäusekosten der zweischichtigen Systeme PPS2-5NT-55Ferrit1/PPS2-60Ferrit1 und PPS2-10NT/PPS2-60Ferrit1 in Tabelle 10 ungünstig auswirkt. Beim Einsatz der sehr kostenintensiven Gehäuseeinstellung PPS2-5NT-55Ferrit1/PPS2-60Ferrit1 können allerdings auch interessante Materialeigenschaften, wie hohe Schirmdämpfung, verbessertes Mikrowellenabsorptionsvermögen und Wärmeleitfähigkeiten, miteinander kombiniert werden.

Durch die Einarbeitung einer billigeren Fe-Legierung anstelle des Ferrits in die hochpreisige Polyphenylensulfidmatrix werden die Bauteilkosten der Gehäuse stark abgesenkt.

Die zweischichtigen Gehäuse PPS2-5NT-60FeSc/PPS2-65FeSc und PPS2-4NT-65FeSc/PPS2-65FeSc, die sowohl schirmdämpfende als auch wärmeleitfähige Eigenschaften aufweisen, sind auch kostengünstiger als die einschichtigen Spritzgussteile aus PPS2-5NT-60FeSc und PPS2-4NT-65FeSc.

Bei den Sandwichgehäusen sollten die Kosten je Bauteil beim Einbringen eines ungefüllten Polymerkerns in die Verbundstruktur abnehmen. Dieses ist auch bei der Gehäuseeinstellung ABSmo3-11,11NT/ABS/ABSmo3-11,11NT bei $H_{el}/K_{iso}=69:31$ mit einem reinen ABS-Kern in Tabelle 10 der Fall.

Das Sandwichgehäuse ABSmo3-11,11NT/ABSmo-4NT-65FeSc/ABSmo3-11,11NT mit dem elektrisch leitfähigen Kern ist entsprechend Tabelle 10 in der Herstellung teurer als einschichtige Spritzgussteile aus ABSmo3-11,11NT und ABSmo-4NT-65FeSc in Tabelle 9.

Die Gehäusekosten der Einstellung PPS4-6NT/PPS4-0/PPS4-6NT mit den anteiligen Kosten für die Indexplatte haben aber gegenüber dem einschichtigen PPS4-6NT sogar etwas zugenommen, was insbesondere mit dem hohen Preis des PPS zu begründen ist. Eine Kostenverringerung des Sandwichgehäuses gegenüber dem einschichtigen PPS4-6NT ist durch die Verwendung eines PPS-Glasfaser-Kerns anstelle der reinen PPS-Matrix in der Sandwichstruktur möglich. Sandwichverbunde mit einem glasfasergefüllten isolierenden PPS-Kern (40% Glasfasern) und einer schirmdämpfenden PPS-Hülle mit 10Ma% MWNT wurden bereits im Projekt hergestellt.

Ein Sandwichgehäuse der Zusammensetzung PPS4-6NT/PPS4-0/PPS4-6NT mit $H_{el}/K_{iso}=61:39$ oder eine entsprechende PPS4-6NT/PPS4-GF/PPS4-6NT-Einstellung ist aber deutlich kostengünstiger als ein stahlfaserhaltiges Gehäuse aus dem PPS4-15SF/PPS4-0/PPS4-15SF-Verbund $H_{el}/K_{iso}=68:32$ in Tabelle 10.

Interessant ist ggf. auch die relativ hohe Absenkung der Kosten einer TPE-5NT-55Ferrit1/ABS/ TPE-5NT-55Ferrit1-Sandwichplatte mit $H_{el}/K_{iso} = 47:53$ im Vergleich zum TPE-5NT-55Ferrit1. Die Kosteneinsparung bei diesem Sandwichverbund basiert insbesondere auf der Reduzierung des Gehalts der teuren Ferritkomponente durch den ungefüllten ABS-Kern.

Während die Platte des TPE-5NT-55Ferrit1/ABS/ TPE-5NT-55Ferrit1-Sandwichverbundes noch eine mittelmäßige Schirmdämpfung aufweist, ist aber am Sandwichgehäuse nur noch eine geringe Schirmwirkung gemessen worden.

Eine flexible Platte des TPE-5NT-55Ferrit1/ABS/ TPE-5NT-55Ferrit1 könnte eventuell als kostengünstige, Mikrowellen-absorbierende und schirmdämpfende Komponente im Gehäuseinneren eingesetzt werden.

Sowohl das Sandwichgehäuse des PPS4-5NT-10SF/PPS4-0/ PPS4-5NT-10SF mit $H_{el}/K_{iso} = 69:31$ als auch des PPS4-15SF/PPS4-0/PPS-15SF-Verbundes mit $H_{el}/K_{iso} = 68:32$ in Tabelle 10 sind in der Herstellung kostengünstiger als entsprechende 1K-Gehäuse in Tabelle 9.

Die Kosten für die Fertigung eines Sandwichgehäuses aus PPS4-15SF/PPS4-0/PPS-15SF liegen aber höher als beim PPS4-5NT-10SF/PPS4-0/PPS4-5NT-10SF, wobei Platte und Gehäuse der letztgenannten Einstellung gegenüber Spritzgussteilen aus dem stahlfaserhaltigen Sandverbund auch beträchtlich höhere Schirmdämpfungen erreichen.

Bei der Herstellung eines Sandwichgehäuses aus dem hochschirmdämpfenden und thermisch leitfähigen PPS4-5NT-60FeSc/PPS4-65FeSc/ PPS4-5NT-60FeSc bei $H_{el}/K_{magn} = 56:44$ mit der magnetisch gefüllten Kernschicht in Tabelle 10 ist gegenüber einem einschichtigen Gehäuse aus PPS4-5NT-60FeSc in Tabelle 9 ebenfalls eine Kostenabsenkung möglich.

8.5 Interne und externe Umsatzerwartung aus der Verwertung der FuE-Ergebnisse

Für Kooperationspartner aus der Industrie können im TITK insbesondere Fragen der Optimierung der Compoundherstellung und des Gehäusespritzgusses sowie spezielle Untersuchungen zu den Schirmdämpfungseigenschaften und der Wärmeleitfähigkeit an den ein- und mehrschichtigen Polymer-MWNT-Komposite und -Hybriden über Dienstleistungen und auch Forschungsaufträge bearbeitet werden.

Tabelle 11. Abschätzung der internen Effekte

Jahr	2012	2013	2014	2015	2016	Gesamtsumme
Auftragsforschung	5.000	10.000	20.000	20.000	20.000	
Dienstleistungen	10.000	15.000	30.000	30.000	20.000	
Lizenzen	5.000	20.000	-	-	-	
Folgeprojekte*)	15.000	30.000	40.000	40.000	30.000	
Summe der internen Effekte	35.000	75.000	90.000	90.000	70.000	360.000

*) Dieses betrifft interne Effekte aus Folgeprojekten, in denen z. B. spezielle mikrowellenabsorbierende bzw. schirmdämpfende und wärmeleitfähigen Polymerkomposite entwickelt werden.

Im Kapitel 8.4 wurden Beispiele für Unternehmen im In- und im Ausland genannt, die schirmdämpfende Gehäuse aus Metall und Kunststoff produzieren und sich auch mit der Entwärmung der Elektronik beschäftigen. In einem konkreten Fall wurde auch der Einsatz der Mehrkomponentenspritzgusstechnik für die Herstellung von Kunststoffgehäusen erwähnt. Bekannt sind in Sachsen und Thüringen auch eine Vielzahl kunststoffverarbeitender Firmen, welche den Zweikomponentenspritzguss und die Sandwichspritzgusstechnik für die Fertigung

verschiedenster Kunststoffhalbzeuge einsetzen und die deshalb auch mehrschichtige Gehäuse herstellen können.

Denkbar ist aber auch die Produktion schirmdämpfender Gehäusekomponenten, welche zusätzlich als Wärmesenke fungieren.

Die Bauteilkostenberechnung in Kapitel 8.4 wurde auf ein Schussvolumen der Gehäuse von insgesamt 100 cm³ und eine Losgröße von 30.000 bezogen.

Kleine, mittlere und große Gehäuse werden in der Praxis allgemein mit Schussvolumina von jeweils 60cm³, 150cm³ und 250cm³ gefertigt [48], wobei die durchschnittliche Losgröße z. B. bei 10.000 Stück liegen kann.

Bei der Abschätzung der externen Effekte wurden mittelgroße Gehäuse von 150cm³ Schussvolumen bei einer Losgröße 20.000 Stück berücksichtigt, deren Preis üblicherweise bei 8 €/Stk. angesiedelt ist [48].

Der Umsatzerlös bei einer Losgröße von 20.000 Stück hergestellten 2K- oder Sandwichgehäusen pro Jahr beträgt dann etwa 160.000 €.

Durch die wärmeleitfähigen Eigenschaften der zwei- und dreischichtigen Fe/MWNT-gefüllten Verbundmaterialien ist auch eine effizientere Kühlung der entsprechenden schirmdämpfenden Gehäuse möglich.

Tabelle 12. Abschätzung der externen Effekte

Jahr	2012	2013	2014	2015	2016	Gesamtsumme
Umsatzerlöse für mehrschichtige schirmdämpfende und thermisch leitfähige Gehäuse	320.000 (2 Losgrößen a 20000 Stk)	480.000 (3 Losgrößen a 20000 Stk)	720.000 (4 Losgrößen a 20000 Stk)	720.000 (4 Losgrößen a 20000 Stk)	480.000 (3 Losgrößen a 20000 Stk)	2.720.000
Mögliche Einsparungen bei den Materialkosten *	20.000	30.000	40.000	40.000	30.000	160.000
Weitere Effekte durch die Einführung neuer Produkte	25.000	25.000	50.000	75.000	125.000	300.000
Energieeinsparung beim Endverbraucher	60.000	90.000	120.000	120.000	90.000	480.000
Summe der externen Effekte	425.000	625.000	930.000	955.000	725.000	3.660.000

* Anmerkung:

Die Einsparungen liegen beim Vergleich mit den einschichtigen Einstellungen für 20.000 Gehäuse bei Verwendung der preiswerten TPE- und ABS-Marix im TPE-5NT-55Ferrit1/-ABS/ TPE-5NT-55Ferrit1 um 25000€ und beim Einsatz der teuren PPS-Matrix im PPS4-5NT-60FeSc/PPS4-65FeSc/PPS4-5NT-60FeSc über 2700€, weshalb für eine Losgröße der gespritzten Gehäuse mittlere Einsparungen von 10.000€ abgeschätzt werden.

Bei einer effizienteren Abführung der Wärme aus 20.000 wärmeleitfähigen Kunststoffgehäusen können bei einer mittleren Verlustleistung der elektronischen Komponente von 50 Watt und einer anteiligen Reduzierung der Kühlleistung um 10% sowie nach einer Betriebszeit von 2000 h im Jahr bei einem Strompreis von 15 Cent/kWh (Netto) etwa 30.000 € für die Elektroenergie eingespart werden.

Der durchschnittliche Strompreis für Privathaushalte liegt mit Steuern und Abgaben aber nach einer Recherche von 02/2012 [49] bei 26,4 Cent/kWh (Brutto).

Der Energie- und Kosteneinsparung für 20.000 Gehäuse beim Verbraucher im Jahr nach 2.000 h Betriebsstunden liegen folgende Berechnungen zugrunde:

$$20.000 \times 50 \text{ Watt} \times 0,1 = 100.000 \text{ Watt}$$

$$100 \text{ kW} \times 2000 \text{ h} = 200.000 \text{ kWh}$$

$$200.000 \text{ kWh} \times 0,15 \text{ €/kWh} = 30.000 \text{ €}$$

Für die internen Effekte aus den Einnahmen der Auftragsforschung, Dienstleistungen und Lizenzen und Folgeprojekten ergeben sich entsprechend der Abschätzung in Tabelle 11 360.000 €, während die externen wirtschaftliche Effekte in Tabelle 12 durch die Herstellung der schirmdämpfenden und thermisch leitfähigen 2K- und Sandwichgehäuse, Einsparungen von Materialkosten und Energie sowie die Einführung neuer Produkte bei 3,66 Mio. € liegen. Daraus ergibt sich ein rechnerischer Gesamteffekt von 4,026 Mio. €. Für die Jahre 2012 bis 2016 könnten daher ein wirtschaftlicher Gesamteffekt von über 4 Mio. € resultieren.

8.6 Transferkonzept

Die vorliegenden Ergebnisse sollen ein Beitrag zur Einführung neuer schichtenförmig strukturierter Gehäusematerialien mit schirmdämpfender, mikrowellenabsorbierender und wärmeleitfähiger Funktion leisten. Zur Herstellung der zwei- und dreischichtigen Verbunde können übliche Zweikomponenten- und Sandwichspritzgussverfahren eingesetzt werden.

Die dabei in den Schichten eingesetzten Polymer-MWNT-Komposite und weichmagnetisch gefüllten Polymer-MWNT-Hybriden zeichnen sich im Vergleich zu rein Stahlfaser-gefüllten Kunststoffen insbesondere im GHz-Bereich durch eine höhere Schirmdämpfung und eine verbesserte thermische Leitfähigkeit aus. Die Markteinführung bei den Anwenderfirmen soll im TITK durch die Herstellung von Mustermengen und die Fertigung von spritzgegossenen Modellgehäusen unterstützt werden.

Ein Teil der Forschungsergebnisse des vorliegenden FuE-Projektes wurden bereits durch Publikationen und Vorträge der Fachöffentlichkeit vorgestellt.

Geplant sind weitere Präsentationen der Ergebnisse zu Messen, wie der “Internationalen Fachmesse für Kunststoffverarbeitung“ FAKUMA in Friedrichshafen und zu Fachtagungen im eigenen Haus oder in anderen Forschungseinrichtungen. Die Forschungsergebnisse sollen auch auf der hauseigenen Website im Internet unter www.titk.de präsentiert werden.

9. Bewertung des aktualisierten Verwertungsplanes

Die beschriebenen zwei- und dreischichtigen Gehäusematerialien können mittels Zweikomponenten- und Sandwichspritzguss mit schirmdämpfenden, absorbierenden und/oder thermisch leitfähigen Eigenschaften ausgestattet werden, weshalb die Projektziele des Vorhabens erfüllt wurden.

Aufgrund des starken Preisanstiegs bei den Metallen Zink und Nickel und den höheren Energiekosten [39] haben sich aber die Preise der Ferrite und deshalb auch die Kosten für Ferrithaltige Polymer-MWNT-Hybride erhöht, weshalb in den Schichten der Zwei- und Sandwichgehäuse bevorzugt weichmagnetische Fe-gefüllte Hybride eingesetzt werden.

Durch den Einsatz der hochpreisigen Polyphenylensulfid-Matrix, die mit MWNT oder mit einem MWNT/Stahlfaser-Additiv gefüllt, die Herstellung von Gehäusematerialien hoher Schirmdämpfung und in Kombination mit der Eisenlegierung auch einen beträchtlichen An-

stieg der thermischen Leitfähigkeit $>1 \text{ W/mK}$ ermöglicht, wird das Einsparpotenzial bei den zwei- und dreischichtigen PPS-Verbunden aber verringert.

Deutlich kostengünstiger sind Zweikomponenten- und Sandwichverbunde aus elektrisch leitfähigen ABS-MWNT- (auch in Kombination mit Stahlfasern) oder aus schirmdämpfenden und wärmeleitfähigen ABS-MWNT-Fe-Schichten.

In die elektrischen und thermischen leitfähigen Polymer-MWNT-Mehrschichtverbunde können aber auch magnetische, isolierende und auch flexible Einzelschichten (aus speziell gefüllten TPE-Materialien) integriert werden.

Dieses ermöglicht die Entwicklung völlig neuer funktioneller Polymerverbunde, die in Tabelle 12 in der Zeile "Effekte durch Einführung neuer Produkte" berücksichtigt sind.

10. Zusammenstellung aller erfolgten und geplanten Veröffentlichungen, Anmeldung von Schutzrechten

Poster und Fullpaper: **Tagung Technomer Chemnitz 12-14. November 2009**

Pflug, G., Gladitz, M. Reinemann, S.: Entwicklung Kohlenstoff-Nanoröhren-haltiger Kunststoffe für schirmdämpfende und wärmeleitfähige Polymergehäuse

Pflug, G., Gladitz, M. und Reinemann, S.: Wärme besser leiten. Zeitschrift Kunststoffe 12/2009, S. 54-60

Poster und Fullpaper: **Polymer Materials 2010, Halle, 15-17. Sept. 2010**

Pflug, G., Reinemann, S., Gladitz, M.: Untersuchung MWNT-haltiger Polymerverbunde für den Einsatz in schirmdämpfende und wärmeleitfähige Gehäusematerialien
ISBN 978-3-86829-282-4

Vortrag zum **14. Problemseminar Polymerblends & Nanocomposites, Halle, 14-15. September 2011**, Pflug, G., Reinemann, S.: Entwicklung MWNT-haltiger Polymerkomposite für die elektromagnetische Abschirmung elektronischer Baugruppen im GHz-Bereich und eine wirksame Wärmeableitung.

Publikation zum **14. Problemseminar Polymerblends & Nanocomposites, Halle, 14-15. September 2011**, Pflug, G., Reinemann, S.: Entwicklung MWNT-haltiger Polymerkomposite für die elektromagnetische Abschirmung elektronischer Baugruppen im GHz-Bereich.
ISBN 978-3-86829-391-3

Geplant ist ein Posterbeitrag zur **15th International Conference "Polymeric Materials in Halle, 12-14 September, 2012**

Pflug, G., Reinemann, S.: Schichtenförmig strukturierte Polymer-MWNT-Gehäusekomposite für die elektromagnetische Abschirmung im GHz-Bereich und eine wirksame Wärmeableitung

(Polymer-CNT hybrid housing composites with a layered structure for electromagnetic shielding in the GHz range and an effective heat conducting)

Vorgesehen ist auch eine Anmeldung von Schutzrechten.

11. Danksagung

Das Thüringische Institut für Textil- und Kunststoff-Forschung e.V. dankt dem **Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie** für die Förderung des INNO-KOM-Forschungsvorhabens “Schichtenförmig strukturierte Polymer-CNT-Hybrid-Gehäusematerialien“ mit der **Reg.-Nr. MF090008**.

12. Literatur- und Quellenverzeichnis

- [1] Li, Y., Chen, Ch., Zhang, S., Ni, Y., Huang, J.: Electrical conductivity and electromagnetic interference shielding characteristics of multiwalled carbon nanotube filled polyacrylate composite films. *Applied surface science* 254 (2008) S. 5766-5771
- [2] Pflug, G., Reinemann, S., Wipprecht, A., Hungsberg, A.: Kunststoffgehäuse abschirmen. *Polymer-MWNT-Verbunde. Kunststoffe (KU)* 2 (2008) S. 94- 98
- [3] Bryant, N.: EMI shielding effects of carbon nanotubes on traditional EMI Plastics. Vortrag d. RTP Company, International Symposium on Electromagnetic Compatibility, Florida, July 25-30, 2010, S. 194-197
- [4] Abschlußbericht des TITK zum FuE-Vorhaben IW 082096, Pflug, G.: Schirmdämpfende Gehäusematerialien in hochfrequenter Umgebung auf Basis von Kohlenstoff-Nanoröhren und elektrischen sowie magnetischen Co-Komponenten“, Rudolstadt, August 2011
- [5] Park, J. G., Liang R. u. a.: Electromagnetic interference shielding properties of carbon nanotubes buckypaper composites. *Nanotechnology* 20 (2009) 415702 S.1 -7
- [6] Pande, S., Singh, B. P., Mathur, R. B. u. a.: Improved electromagnetic interference shielding properties of MWCNT-PMMA composites using layered structures. *Nanoscale Res. Lett.* (2009) 4: S. 327-334
- [7] Koledintseva, M. Y., Drewniak, J., DuBroff, R.u. a.: Modeling of shielding composite materials and structures for microwave frequencies. *Progress in Electromagnetics Research B*; Vol.15, 197-215, 2009
- [8] Zhao, J. et al.: Over moulding technologies for automotive plastic components manufacturing applications. *SIM Technical reports*, Vol. 9, No.3 July-Sep. 2008 S. 124-129
- [9] Mennig, G, Roth, S.: Elektromagnetische Abschirmung von spritzgegossenen Kunststoffgehäusen. *GAK* 6/2004, S. 385-390
- [10] Okubo, K. u. a.: Sandwich injection moulding and physical properties of cup-stacked carbon nanotube/ polypropylene and polypropylene. O.T. Thomsen et al., *Sandwich structures 7: Advancing with Sandwich Structures and Materials*, S. 743-752, Springer 2005,
- [11] Martins, C. I., Paiva, M. C., Rodrigues, A. R. M., und Carvalho, E.: Bi-component injection moulding of carbon nanofibre/polypropylene composites for multifunctional parts. *Konferenzbericht von 2011, University of Minho, Braga in Portugal*
- [12] Rodrigues, A. R. M., Carvalho, E., Paiva, M. C., und Martins, C. I.: Bi-component injection moulding of carbon nanofibre/polypropylene composites: morphology evaluation and correlation with mechanical and electrical properties. *Konferenzbericht von 2011, University of Minho, Braga in Portugal*
- [13] Kashiwagi, T u. a: Thermal and flammability properties of polypropylene/carbon nanotube nanocomposites, *Polymer*, 45 (2004) S. 4227-4239

- [14] Kim, S.W. u. a.: Thermophysical properties of multiwalled carbon nanotube –reinforced polypropylene composites, *International Journal of Thermophysics*, 27(2006) S. 152-160,
- [15] Haidar, B. et al.: Carbon nanotubes as filler for elastomers. Expectation and Reality. International Rubber Conference, Nürnberg 29.06- 02.07. 2009, KGK November 2009 S. 574 -579
- [16] Übler, W. Dissertation: Erhöhung der thermischen Leitfähigkeit elektrisch isolierender Polymerwerkstoffe. Techn. Fakultät Universität Erlangen-Nürnberg, 2002
- [17] Sanada, K., Tada, Y. und Shindo Y.: Thermal conductivity of polymer composites with close –packed structure of nano and micro fillers, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Volume 40, Issues 6-7, (2009) S. 724-730
- [18] Pflug, G., Gladitz, M. und Reinemann, S.: Wärme besser leiten. KU 12/2009, S. 54-60
- [19] Ghose, S. Watson, K.A., Delozier, D.M. u. a.: Thermal conductivity of polyimide/carbon nanofiller blends. *High Performance Polymers*, Vol. 18, No. 6, (2006), S. 961-977
- [20] Abschlußbericht des TITK zum FuE-Vorhaben Nr. IW070019, Gladitz, M.: Thermoplastische Massen mit wärmeleitenden Mikro- und Nanopartikeln und deren Verarbeitung im Spritzgießverfahren, Rudolstadt, 09.06.2009
- [21] Leute, U.: Kunststoffe und EMV-Elektromagnetische Verträglichkeit mit leitfähigen Kunststoffen, Carl Hanser Verlag München Wien, 1997
- [22] Schäfer, R.C. Dissertation: Herstellung und Charakterisierung von Fasern aus Polymer-Komposites mit Metall-haltigen Kohlenstoff-Nanoröhrchen. 4.2 Schmelzspinnen von Kohlenstoff-Nanoröhrchen/Polystyrol- Komposit in einer Polyester-Matrix Fakultät Chemie der Universität Stuttgart, 2010
- [23] Klose N: Gezielte Modifizierung und Anwendung von Nanopartikeln Teilvorhaben 1: Funktionalisierung von Carbon nanotubes, Abschlußbericht des TITK, TMWTA, 2005WF0098, 2007
- [24] Langer, M.: Entwicklung von Folien und Schichten zur Absorption von Hochfrequenzfeldern. Abschlussbericht, FILK, Freiberg, , BMWi-Projekt- Nr.: 1529 BR, 30.11.2009, S. 84-88
- [25] Li, Y., Chen, Ch., Li J.-T., Zhang, S., Ni, Y., Cai, S., Huang, J.: Enhanced dielectric constant for efficient shielding effectiveness electro- magnetic shielding based on carbon-nanotube-added styrene acrylic emulsion based composite. *Nanoscale Res. Lett.* Vol. 5, 7 (2010) S. 1170-1176
- [26] Gui.X, Wang, K. u. a.: Optimization of electromagnetic matching of Fe-filled carbon nanotube /ferrite composites for microwave absorption. *J. Phys. D: Applied Physics* 42(2009) 075002 S. 1-5
- [27] Messungen des TITK zur Schirmdämpfung von weichmagnetisch gefüllten Polyamid 12-MnZn-Ferrit, unveröffentlicht, 2010

- [28] Fachtagung "Thermoplastische Elastomere " 25./26. Mai 2011, SKZ-Würzburg
Vortrag Osen, E, J, Klingshirn, C. von Freudenberg Sealing Technologies: TPE-
Werkstoffe für den Einsatz im Motorraum/Antriebsstrang
- [29] Abschlußbericht des TITK, Projekt-Nr. 2006 WF 0112, Pflug, G.: Tribomechanische und
chemische Modifizierung von Carbon Nanotubes (CNT) mit metallischem Interface...,
Rudolstadt, Februar 2008
- [30] Holden , G., Legge, N. R., Quirk, R., Schroeder, H. E. : Thermoplastic Elastomers 2nd
Ed., Hanser Verlag München 1996, Kapitel 3: Styrenic Thermoplastic Elastomers, S.
59-61
- [31] Pötschke, P., Fornes T., und Paul, D. R.: Rheological behavior of multiwalled carbon
nanotube/polycarbonate composites. Polymer, 43 (2002) S. 3247-3255
- [32] Nobile, M. R., Simon, G. P., Valentino, O.; Morcom, M.: Rheological and structure
investigation of melt mixed multi-walled carbon nanotube/PE composites. Macromol.
Symp. 2007, S. 78-87
- [33] Metten, M.: Veränderung der Verbundfestigkeit von Hart/Weich-Verbunden und der
mechanischen Eigenschaften von thermoplastischen Elastomeren durch eine Elektronen-
bestrahlung. Dissertation an Technischen Universität Darmstadt, Fachbereich
Maschinenbau, 2002
- [34] Pflug, G., Vorbach, D., Reinemann, S.: Elektromagnetische Strahlung abschirmen.
Zeitschrift Kunststoffe. 1/2004 S. 81-85
- [35] Pflug, G. Gladitz, M. Hungsberg, A. Reinemann, S.: Elektrische Eigenschaften,
Schirmdämpfung und Wärmeleitfähigkeit spezieller Kohlenstoff-Nanoröhren-haltiger
Polymercomposite, Symposium Polymermischungen, 13. Problemseminar Polymer-
blends & Nanocomposites, Merseburg 25./26.März.2009
- [36] Morikawa, J., Hashimoto, T., Hayakawa, E., Eto T., Vot, R. Li: Thermal
characterization of multi-layer polymer films by IR thermography. 2006-020
QIRT – 8th Conference on Quantative Infrared Thermography, Juni 2006, Padova
Italien
- [37] Schäffer, E. u. a.: Morphological instability of a confined polymer film in a thermal
gradient. Macromolecules 2003, 36, S. 1645-1655
- [38] Knothe, J, M.: Elektrische Eigenschaften von spritzgegossenen Kunststoffformteilen aus
leitfähigen Compounds. Dissertation an der Fakultät Maschinenwesen der RWTH
Aachen, 1996, Kapitel 4.2.1.1: Separationseffekte
- [39] Mitteilungen der Fa. SUMIDA in Obernzell zur Preisentwicklung von NiZn- und MnZn-
Ferriten und von Fe-Pulvern im Zeitraum 2008 bis 2011
- [40] Fallstudie der RTP-Company, EMI abschirmendes Compound und leitfähige
Beschichtung <http://www.rtpcompany.com/de/produkte/emv/vergleich.htm>, 2011
- [41] Leute, U.: Elektrisch leitfähige Kunststoffe. Vortrag zum OTTI-Seminar: Physikalisch-

technische Grundlagen der Abschirmung elektromagnetischer Wellen und Felder durch leitfähige Kunststoffe, 28/29.September 2006 Regensburg

- [42] EMI/RFI- Materials and Technologies., BBC Research, Report-Code PLS005J, April 2011 www.bccresearch.com/search
- [43] The Market for Thermal Management Technologies (Entwärmungstechnolgien) BBC Research, Report-Code: SMC024G Published: September 2011 www.bccresearch.com/search
- [44] Thermal Interface Materials: Technologies, Applications and Global Markets BBC Research Report Code: SMC071A Published: June 2011 www.bccresearch.com/search
- [45] Mitteilungen der Fa. Nanocyl, S.A. Belgien Sambreville zum Preis von Nanocyl 7000, Juli 2010
- [46] Mitteilungen der BFVG Beakert Faser Vertriebs GmbH, Idstein, Heller, D., Juli 2011
- [47] Mitteilung von C.H. Erbslöh vom Juli 2012
- [48] Mitteilung der Fa. OKW Kunststofftechnik, 2009
- [49] Deutschland- Strompreise, Recherche im Internet unter [http://www.kwh- preis.de/strom/strompreise](http://www.kwh-preis.de/strom/strompreise), Stand von 02/2012

13. Anhang

Tabelle 1A:

Berechnete Volumenanteile der Füllstoffe und Widerstandsmesswerte von binären Polymer-MWNT- Kompositen, -Hybriden und Stahlfaser-haltigen Einstellungen

Komposit/Hybrid	MWNT	Ferrit	FeSc	SF	R _D	R _{OF}
	Vol.anteil	Vol.anteil	Vol.anteil	Vol.anteil	Ohm*cm	Ohm
TPE-5NT	0,02856	0	0	0	4,710E+02	2,310E+04
TPE-8,5NT	0,04081	0	0	0	2,410E+01	3,580E+02
TPE-10NT	0,05689	0	0	0	1,240E+01	7,290E+01
TPE-11,11NT	0,06354	0	0	0	1,792E+01	2,130E+02
TPE-12,5NT	0,07197	0	0	0	7,982E+00	-
TPE-5MWNT-55Ferrit1	0,05064	0,20309	0	0	2,380E+00	2,320E+02
TPE-15SF	0	0	0	0,02069	1,830E+00	-
TPE-5MWNT-10SF	0,03401	0	0	0,01344	7,420E+00	-
ABS-5NT	0,03033	0	0	0	2,920E+02	-
ABS-6,5NT	0,03967	0	0	0	4,024E+01	3,100E+02
ABS-11,11NT	0,06754	0	0	0	2,856E+00	-
ABSmO-6,5NT	0,03916	0	0	0	2,418E+01	-
ABSmO-8,5NT	0,05164	0	0	0	1,500E+01*	2,000E+02*
ABSmO-11,11NT	0,06754	0	0	0	2,429E+00	3,370E+01
ABSmO-5NT-55Ferrit1	0,05315	0,21316	0	0	4,705E+00	1,320E+02
ABSmO-65FeSc	0	0	0,21002	0	2,134E+04	1,220E+11
ABSmO-5NT-60FeSc	0,06213	0	0,1848	0	1,951E+00	1,930E+01
ABSmO-4NT-65FeSc	0,05432	0	0,21878	0	2,206E+00	4,520E+01
ABSmO-15SF	0	0	0	0,023556	3,650E-01	9,840E+01
ABSmO-5NT-10SF	0,03291	0	0	0,01443	1,078E+00	8,250E+01
PPS-5NT	0,03902	0	0	0	1,222E+01	1,940E+01
PPS-6,25NT	0,05006	0	0	0	1,197E+01	6,220E+01
PPS-8,5NT	0,06687	0	0	0	6,372E+00	2,910E+01
PPS-10NT	0,07895	0	0	0	3,352E+00	1,320E+01
PPS-5NT-55Ferrit1	0,06502	0,26074	0	0	2,601E+00	4,870E+01
PPS2-65FeSc	0	0	0,26206	0	1,899E+02	-
PPS2-5NT-60FeSc	0,07664	0	0,22796	0	4,201E-01	7,870E+00
PPS2-4NT-65FeSc	0,06634	0	0,26721	0	3,421E-01	1,990E+00
PPS2-15SF	0	0	0	0,02882	1,924E+05	3,520E+02
PPS2-5MWNT-10SF	0,04244	0	0	0,01862	1,447E+01	4,310E+02

*) Die Widerstandswerte von ABSmo-8,5MWNT wurden aus dem Verlauf der Perkolationskurven des ABSmo-MWNT-Systems entnommen.

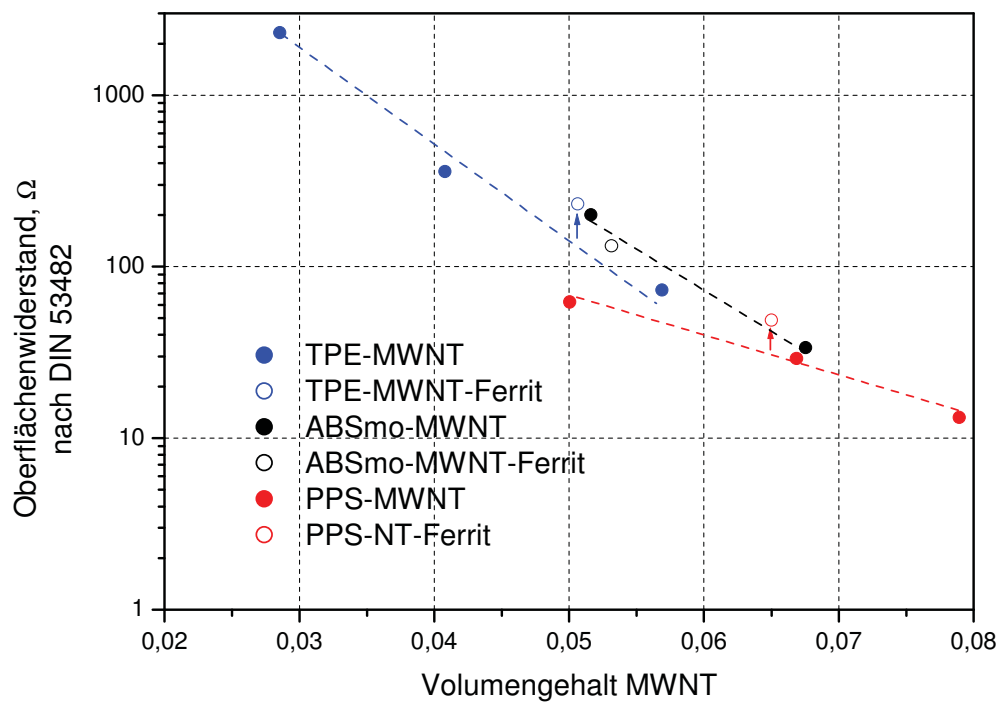


Abb.1A: Korrelation von Oberflächenwiderstand und MWNT-Volumengehalt der Polymer-MWNT-Komposite und -Hybride

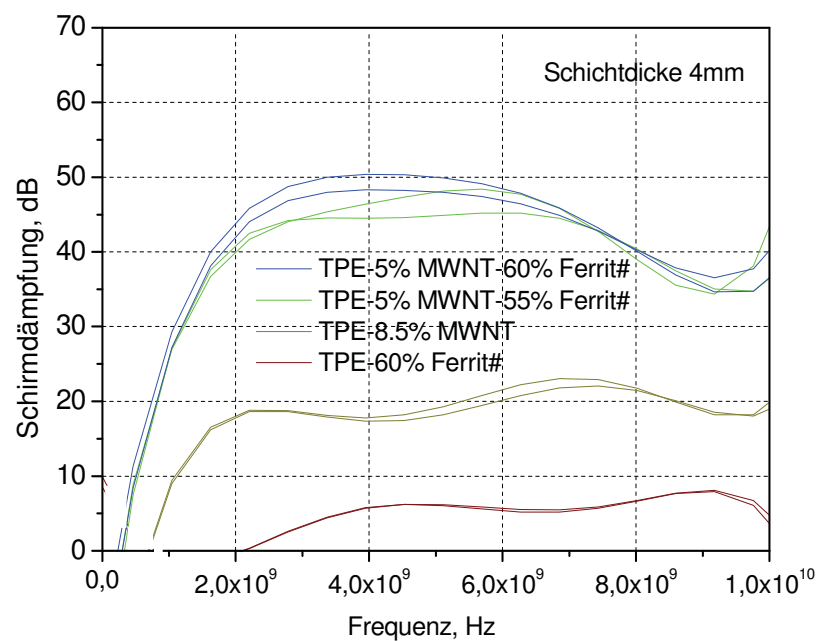


Abb.2A: Vergleich der Schirmdämpfungen von 4mm dicken TPE-MWNT-Ferrit-Hybriden mit binär zusammengesetzten TPE-MWNT- und TPE-Ferrit-Kompositen entsprechender Dicke.

Tabelle 2A:

Einfluss weichmagnetischer Komponenten und spezieller Füllstoffe auf die komplexe magnetische Permeabilität unterschiedlicher schirmdämpfender Polymerkomposite

Polymerkomposit mit....	Schirm- dämpfung bei 2 GHz	Elektrische Leit- fähigkeit S/cm	μ' bei 100kHz – 1MHz (und 12Hz)	μ'' bei 100kHz- 1MHz
12,5% MWNT ¹⁾	40,5	0,585	1,21-1,19 (1,21)	0,04-0,05
15% Stahlfasern ²⁾	39,6	3,53	1,38-1,34 (1,36)	0.04
60% MnZn-Ferrit ³⁾	~1	~1E-11	4,26-4,24 (4,37)	0.08
55% MnZn-Ferrit+5% MWNT ³⁾	50	0,2714	3,28-3,23 (3,25)	0.05-0,04
65% Eisenlegierung FeSc ³⁾	11	0,00529	3,9-3,8 (3,9)	0.17-0,2

Anmerkungen: Zu 1) in schlagzähmodifizierter PA66-Matrix, zu 2) in schlagzähmodifizierter PBT-Matrix, zu 3) in der Polyphenylensulfid-Matrix PPS2

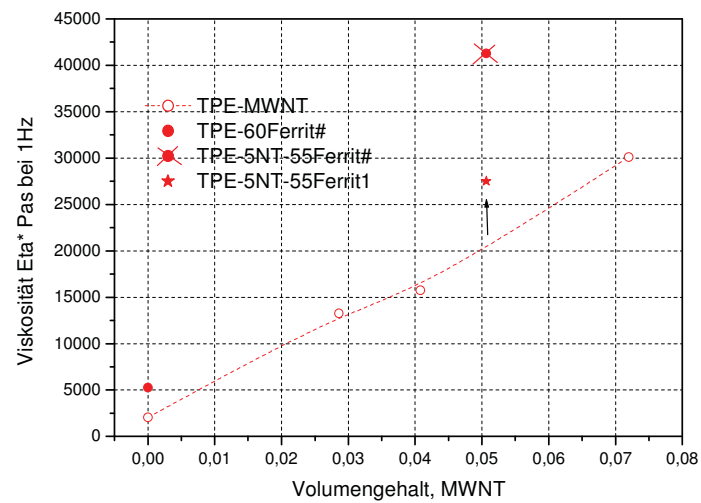


Abb. 3A: Einfluss des Volumenanteils der MWNT-Komponente und des zugesetzten Ferritfüllstoffes auf die Viskosität der TPE-Verbunde

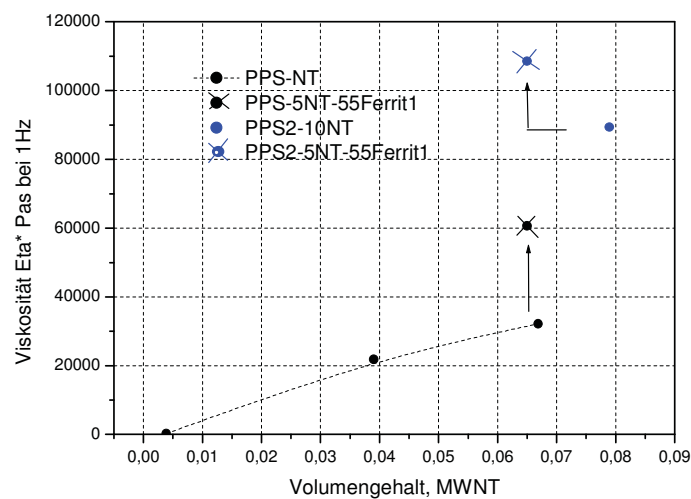


Abb. 4A: Zunahme der Viskosität von ausgewählten PPS-MWNT-Verbunden in Abhängigkeit vom Volumengehalt der MWNT-Komponente und dem eingearbeiteten Ferritfüllstoff

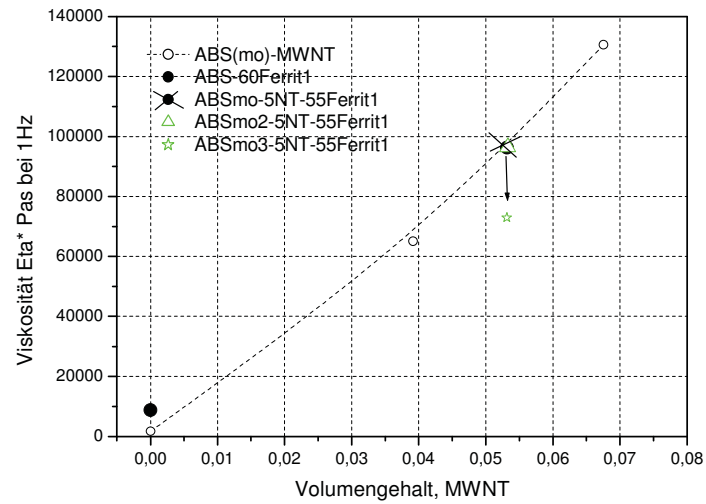


Abb. 5A: Einfluss des Volumenanteils der MWNT-Komponente und des zugesetzten Ferritfüllstoffes auf die Viskosität der schlagzähmodifizierten ABS-Verbunde

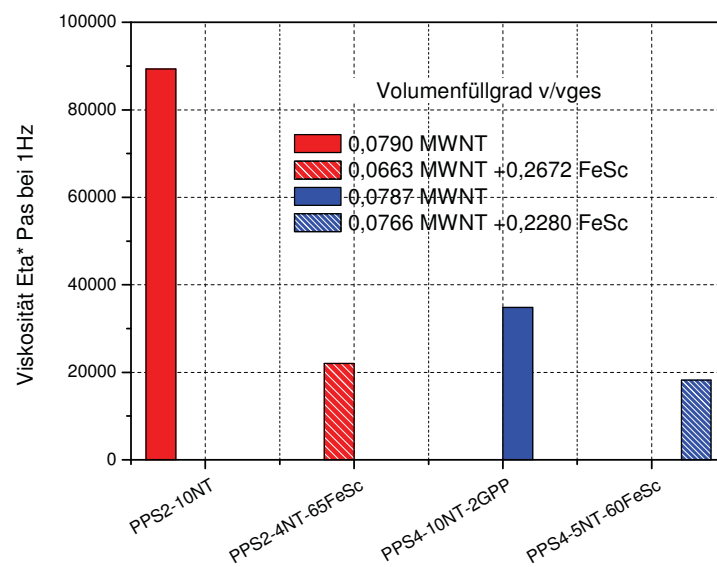
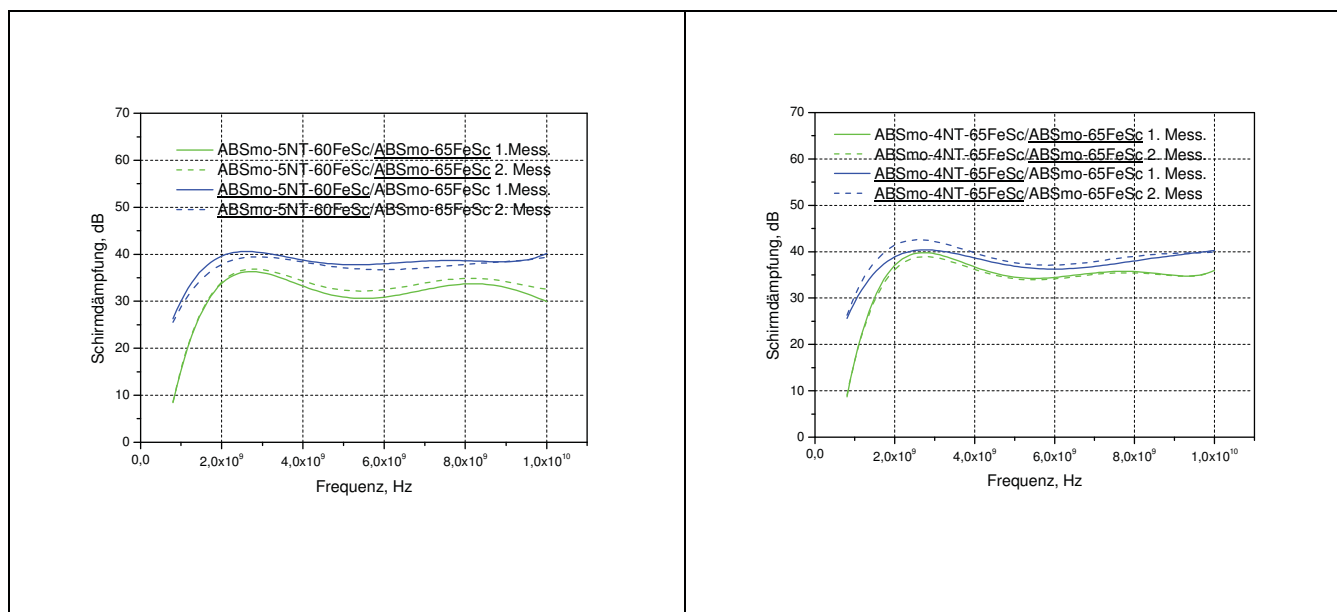


Abb. 6A: Vergleich der Viskositäten von PPS-MWNT-Fe-Hybriden mit binären PPS-MWNT-Einstellungen



Anmerkung: Bei der SE-Messung ist die unterstrichene Schicht der Sendeantenne zugewandt.

Abb. 7A: Schirmdämpfungen weichmagnetisch gefüllter 2K-ABS-Schichtverbunde gemessen in der ALTRAN-Schirmkammer

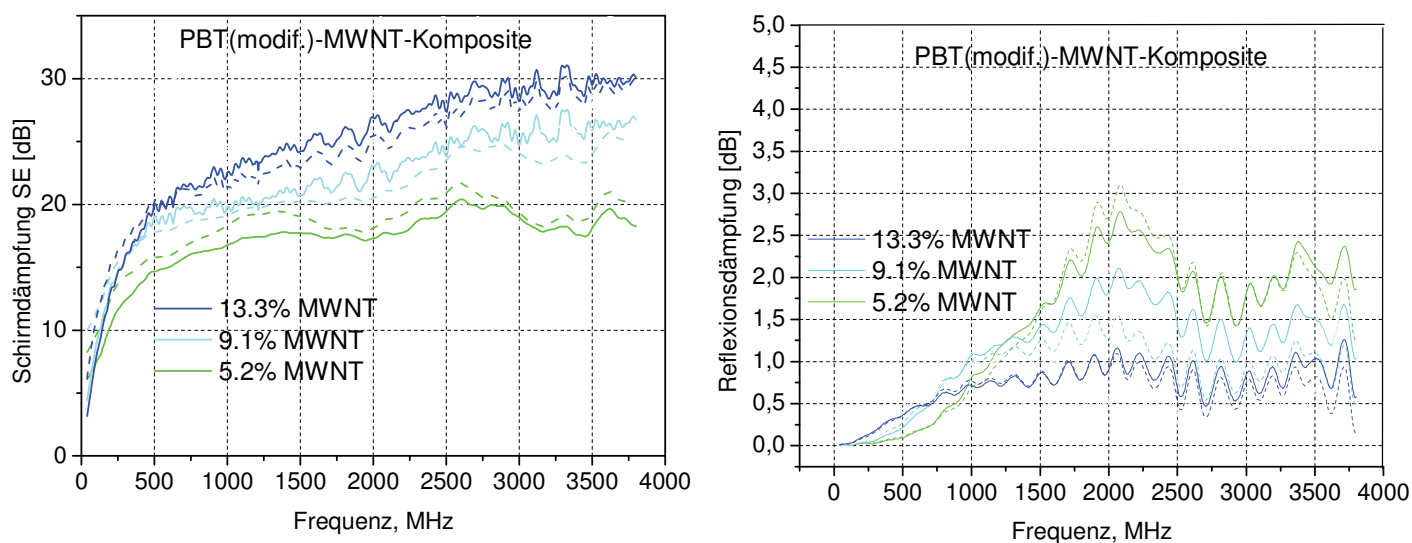


Abb. 8A: Verlauf der Schirmdämpfungs- und der Reflexionsdämpfungskurven von 4 mm dicken 1K-Schichtverbunden aus PBT-MWNT für steigende Füllstoffgehalte. Die Messkurven wurden an jeweils zwei Proben einer Einstellung in der Koaxial-messzelle bestimmt.

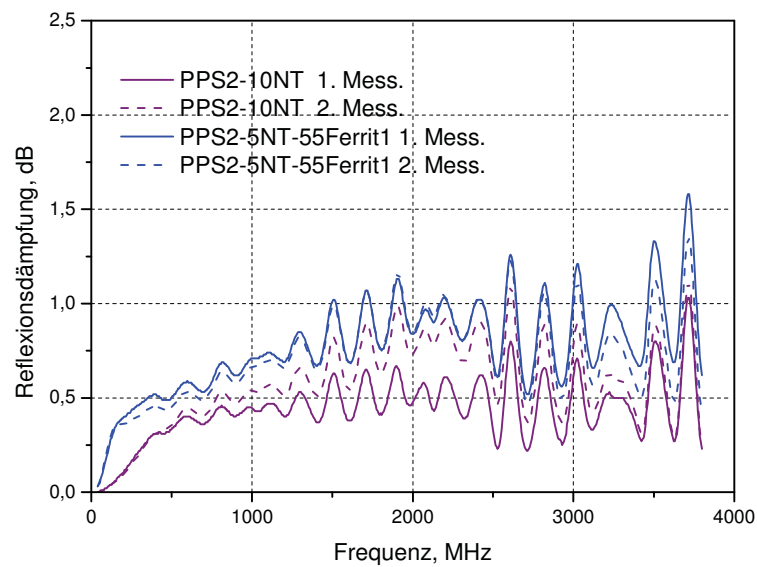


Abb. 9A: Zunahme der Reflexionsdämpfung von elektrisch leitfähigen PPS-MWNT durch den Zusatz einer weichmagnetischen Komponente gemessen in einer Koaxialmesszelle von 40 MHz bis 3,8 GHz



Abb. 10A: Aufbau eines würfelförmigen Gehäuses für Messungen im Absorberraum aus gespritzten 1K- oder 2K-Schichtplatten mit einer 45° Fase.

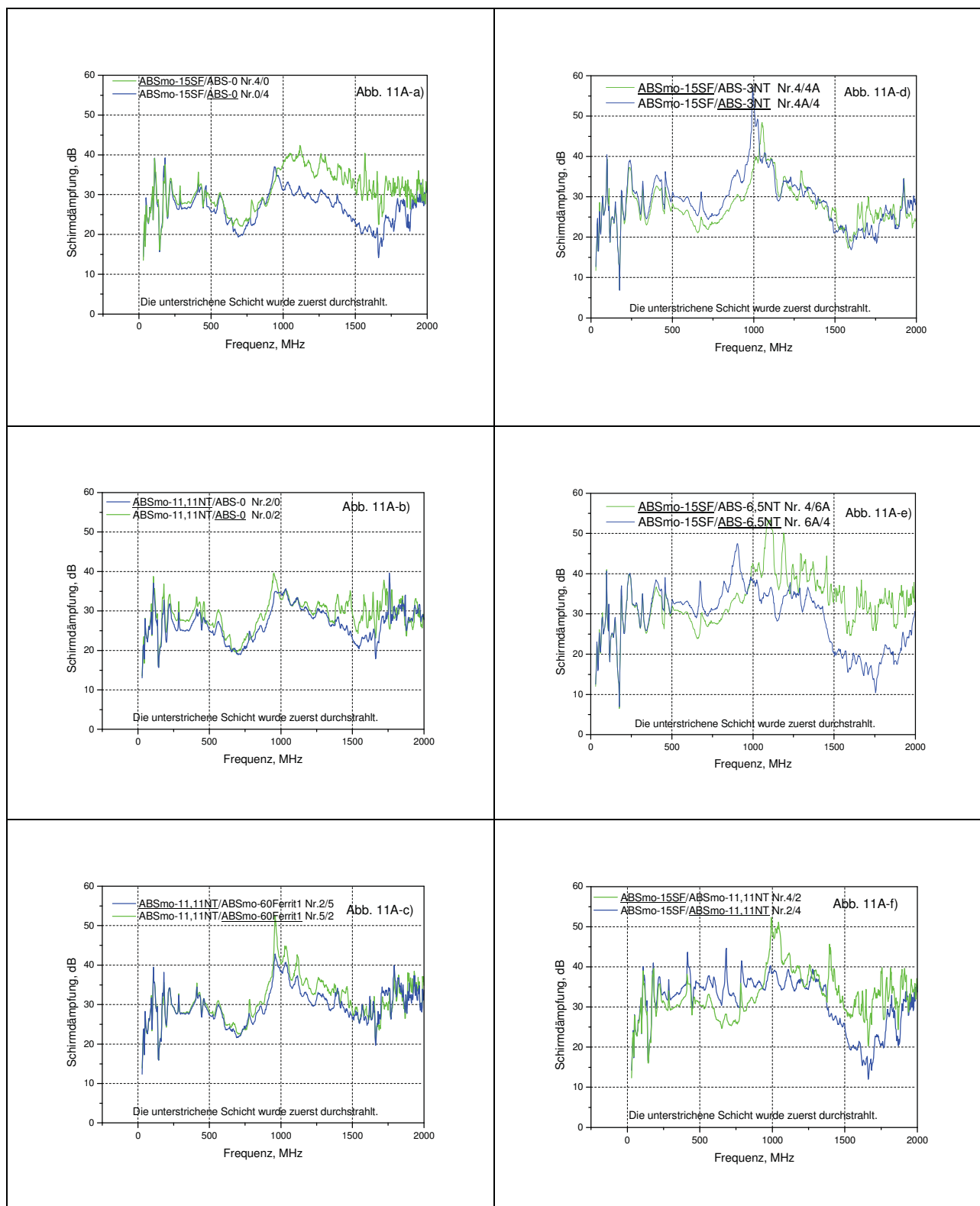


Abb. 11A: Schirmdämpfungsmessungen an zweischichtigen würfelförmigen ABS-Gehäusen im Absorberraum

Anmerkungen:

Sowohl bei einer A/B- als auch der B/A- Anordnungen der Schichten steigen die Schirmdämpfungen der Gehäuse trotz des wachsenden MWNT-Gehalts oder des Ferritanteils der Schichten nicht immer an. Vergleiche dazu die Schirmdämpfungen der 2K-Gehäuse in Abb. 11A-a, d, e und f sowie b und c.

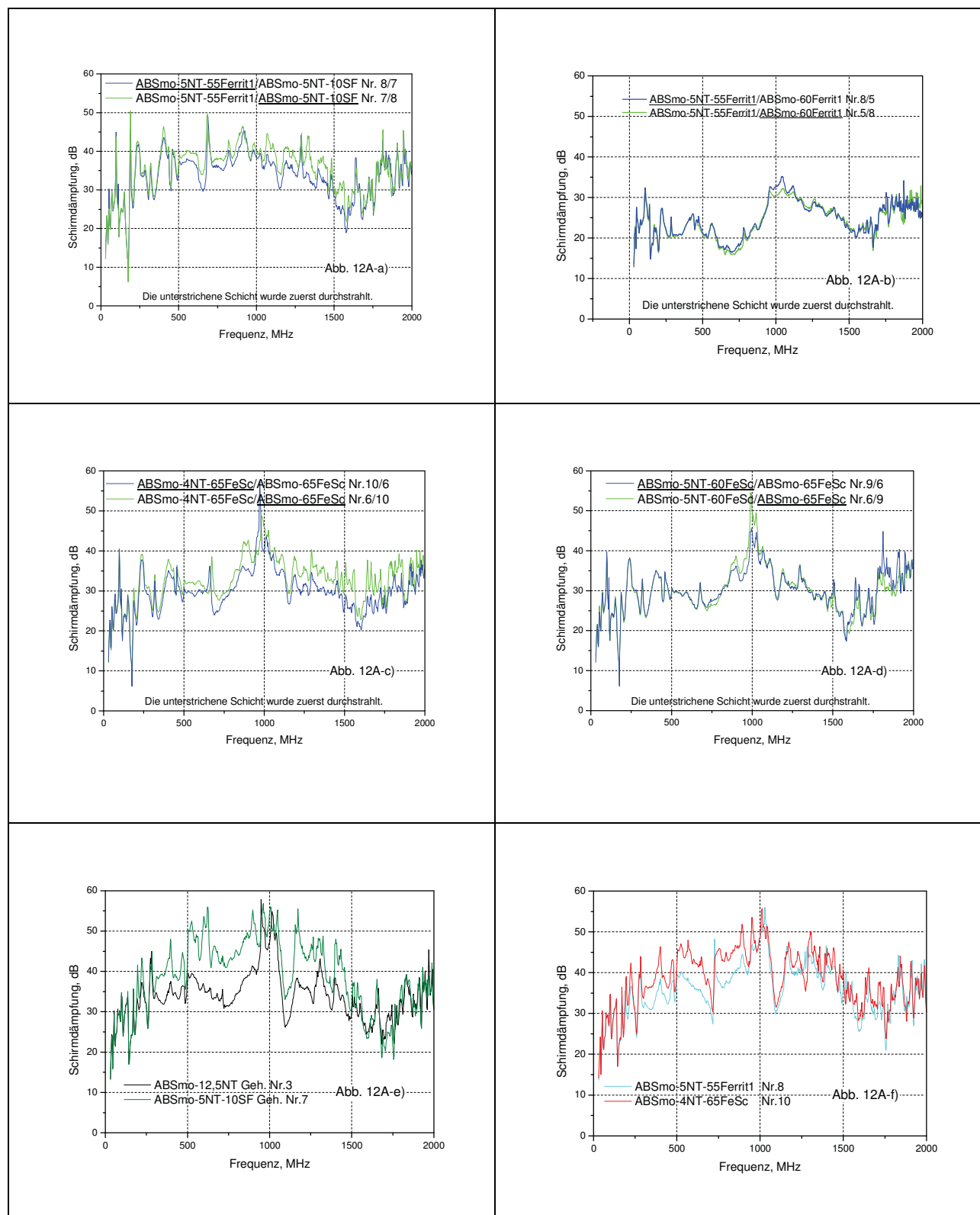


Abb. 12A: Ergebnisse der Schirmdämpfungsmessungen an zwei- und einschichtigen würfelförmigen ABS-Gehäusen im Absorberraum

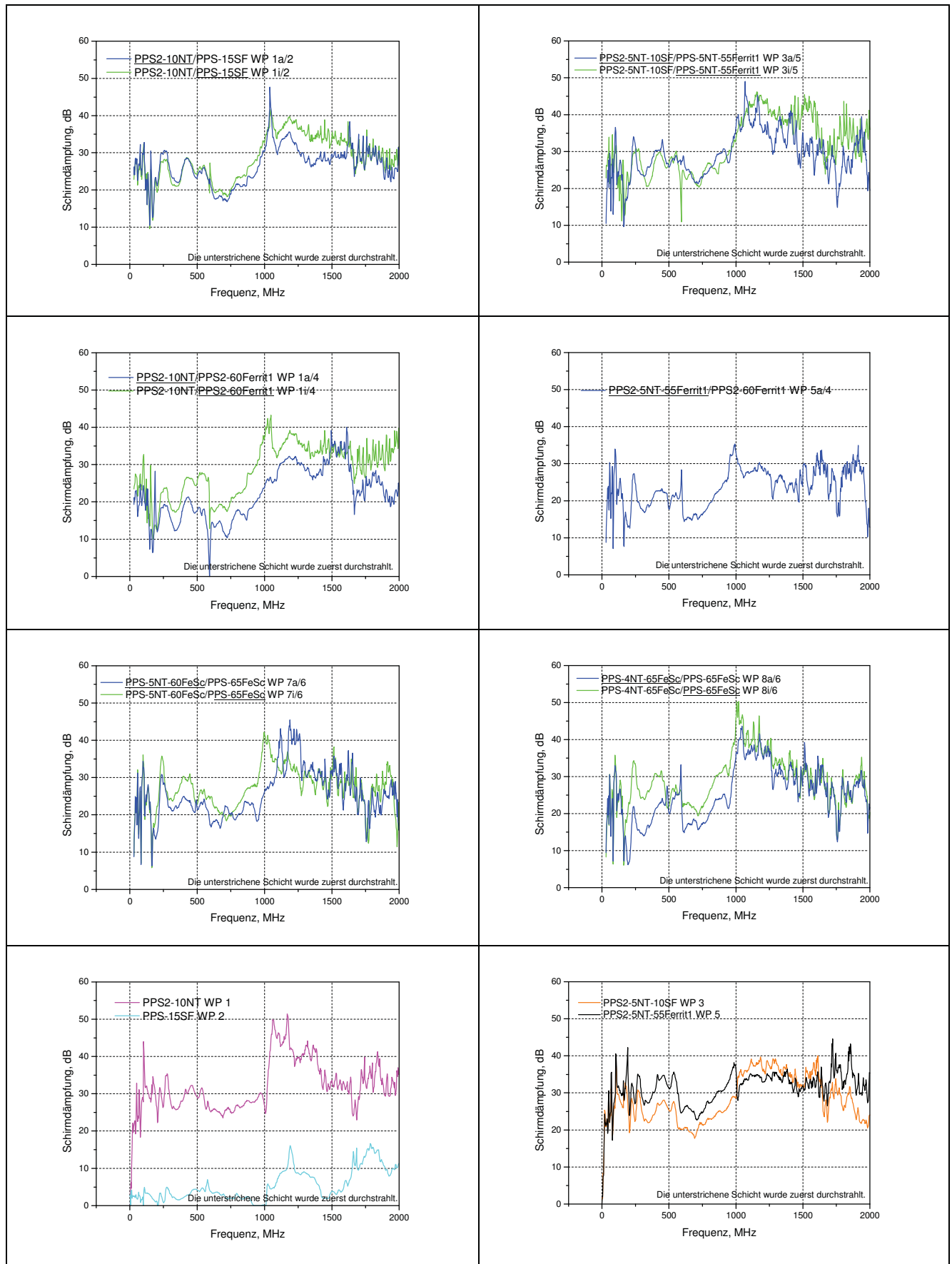


Abb. 13A: Ergebnisse der Schirmdämpfungsmessungen an zwei- und einschichtigen würfelförmigen PPS-Gehäusen im Absorberraum

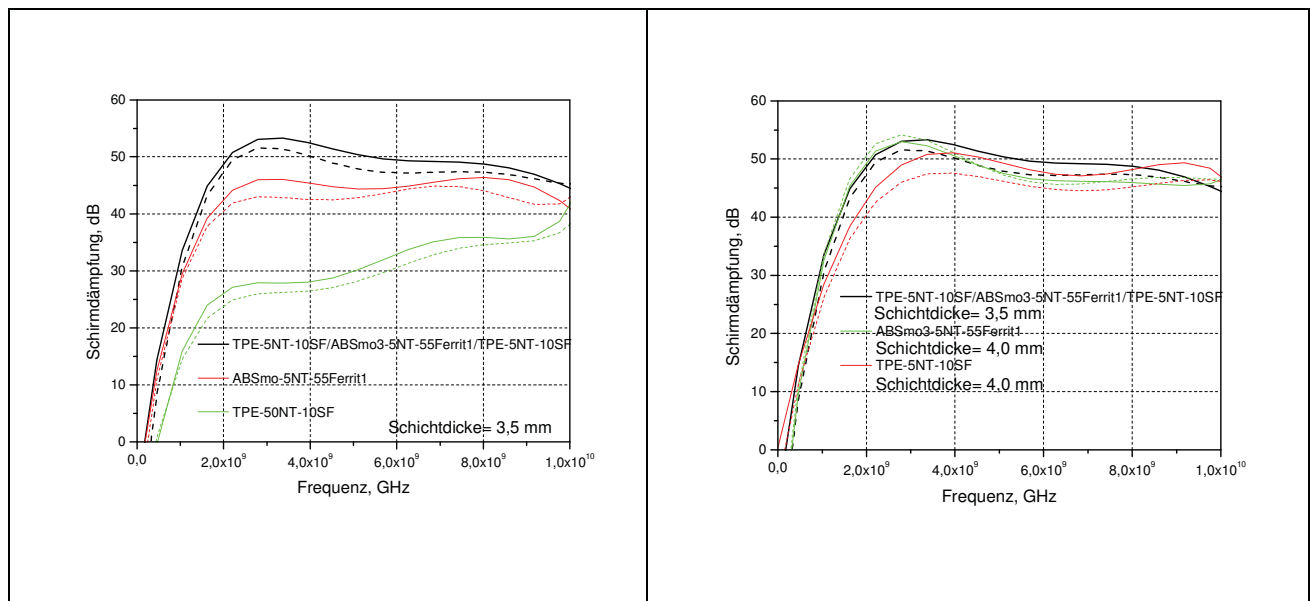


Abb. 14A:

Vergleich der Schirmdämpfung eines $H_{el}/K_{el}/H_{el}$ -Sandwichverbundes ($H/K=50:50$) mit der Schirmwirkung eines 1K-Verbundes von jeweils 3,5 mm Dicke (links) und für eine 4 mm dicke Einzelschicht mit der 3,5 mm dicken Sandwichstruktur (rechts).

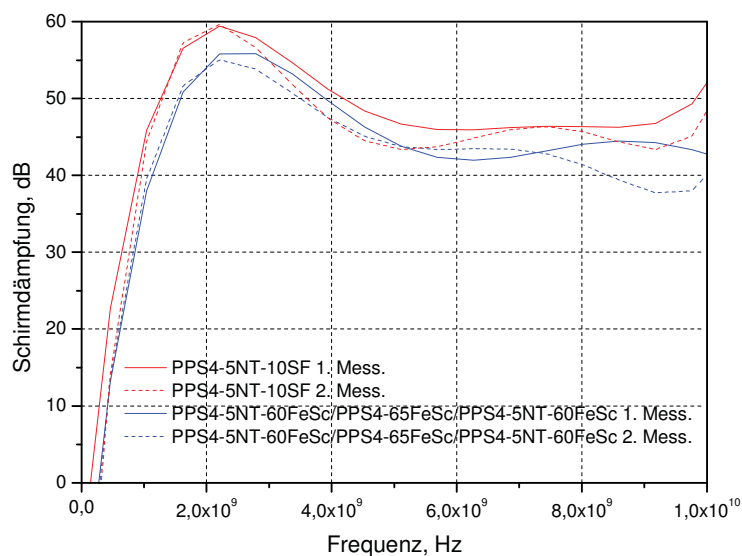


Abb. 15A:

Vergleich der Schirmdämpfung der Sandwicheinstellung PPS4-5NT-60FeSc/PPS-65FeSc/PPS4-5NT-60FeSc des Typs $H_{el}/K_{magn}/H_{el}$ ($H/K=57:43$) mit der 1K-Verbundplatte PPS4-5NT-10SF. Die Schichtdicke der Platten betragen jeweils 3,5 mm.

Tabelle 3A: Temperatur- und Wärmeleitfähigkeiten der Zweischichtverbunde für eine A/B- und A/B-Anordnung der Schichten

Zweischichtverbund	Temperaturleitfähigkeit			Wärmeleitfähigkeit (4mm Pyrocera-Kalibrierung)		
	a, 20°C mm/s ²	a, 50°C mm/s ²	a, 80°C mm/s ²	λ, 20°C W/(mK)	λ, 50°C W/(mK)	λ, 80°C W/(mK)
<u>ABSmo-5NT-60FeSc</u> /ABSmo-65FeSc *	0,301	0,273	0,245	0,766	0,844	0,81
<u>ABSmo-5NT-60FeSc</u> / <u>ABSmo-65FeSc</u>	<u>0,301</u>	<u>0,267</u>	<u>0,261</u> **	<u>0,837</u>	<u>0,804</u>	<u>0,942</u>
<u>ABSmo-4NT-65FeSc</u> /ABSmo-65FeSc	0,309	0,285	0,259	0,764	0,905	0,905
<u>ABSmo-4NT-65FeSc</u> / <u>ABSmo-65FeSc</u>	<u>0,34</u>	<u>0,289</u>	<u>0,28</u>	<u>1,076</u>	<u>0,953</u>	<u>1,123</u>
<u>PPS2-4NT-65FeSc</u> /PPS2-65FeSc	0,433	0,417	0,397	1,058	1,106	1,115
<u>PPS2-4NT-65FeSc</u> / <u>PPS2-65FeSc</u>	<u>0,46</u>	<u>0,435</u>	<u>0,413</u>	<u>1,169</u>	<u>1,243</u>	<u>1,263</u>
<u>PPS2-5NT-55Ferrit1</u> /PPS2-60Ferrit1	0,309	0,305	0,297	0,689	0,807	0,841
<u>PPS2-5NT-55Ferrit1</u> / <u>PPS2-60Ferrit1</u>	<u>0,323</u>	<u>0,313</u>	<u>0,289</u>	<u>0,777</u>	<u>0,873</u>	<u>0,835</u>

Anmerkungen:

*) Unterstrichene Schichten der Zweischichtverbunde sind der Wärmequelle zugewandt.

**) Bei den A/B-Verbunden wird auch eine Richtungsabhängigkeit der Temperaturleitfähigkeitswerte sichtbar. Unterstrichene (blau gedruckte) Werte bestätigen die allgemein höheren Temperatur- bzw. Wärmeleitfähigkeiten der A/B-Konfiguration, bei der sich die höher wärmeleitfähige A-Schicht außen und die weniger wärmeleitende B-Schicht im Gehäuseinneren befindet.

Tabelle 4A: Temperatur- und Wärmeleitfähigkeiten einschichtiger Verbunde

Einschichtverbund	Temperaturleitfähigkeit			Wärmeleitfähigkeit (2 mm-Vespele-Kalibrierung)		
	a, 20°C mm/s ²	a, 50°C mm/s ²	a, 80°C mm/s ²	λ, 20°C W/(mK)	λ, 50°C W/(mK)	λ, 80°C W/(mK)
ABSmo-11,11NT	0,204	0,186	0,176	0,357	0,366	0,382
ABSmo-60Ferrit1	0,212	0,193	0,181	0,444	0,445	0,464
ABSmo-5NT-55Ferrit1	0,268	0,246	0,227	0,599	0,604	0,6
ABSmo-65FeSc	0,253	0,211	0,194	0,549	0,507	0,503
ABSmo-5NT-60FeSc	0,403	0,357	0,33	0,804	0,764	0,776
ABSmo-4NT-65FeSc	0,43	0,37	0,339	0,979	0,905	0,886
TPE-60Ferrit#	0,171	0,154	0,134	0,394	0,3831	0,335
TPE-5NT-55Ferrit#	0,264	0,242	0,225	0,598	0,588	0,589
PPS2-65FeSc	0,351	0,334	0,311	0,665	0,677	0,644
PPS2-5NT-60FeSc	0,575	0,548	0,525	1,166	1,168	1,164
PPS2-4NT-65FeSc	0,634	0,615	0,584	1,331	1,365	1,389
PPS2-60Ferrit1	0,264	0,251	0,235	0,528	0,537	0,527
PPS2-5NT-55Ferrit1	0,392	0,372	0,355	0,769	0,77	0,806

Tabelle 5A: Temperatur- und Wärmeleitfähigkeiten der Sandwichverbunde

Sandwichverbund	Temperaturleitfähigkeit			Wärmeleitfähigkeit (3,5mm Pyroceram-Kalibrierung)		
	a, 20°C mm/s ²	a, 50°C mm/s ²	a, 80°C mm/s ²	λ, 20°C W/(mK)	λ, 50°C W/(mK)	λ, 80°C W/(mK)
ABSmo-65FeSc/ABSmo-5NT-60FeSc/ ABSmo-65FeSc	0,318	0,278	0,258	0,682	0,639	652
ABSmo-65FeSc/ABSmo-5NT-60FeSc/ ABSmo-65FeSc (nko)	0,371	0,336	0,303	0,813	0,803	0,774
ABSmo3-11,11NT/ABSmo-4NT-65FeSc/ ABSmo3-11,11NT	0,375	0,339	0,31	0,715	0,735	0,73
PPS4-5NT-60FeSc/PPS4-65FeSc/ PPS4-5NT-60FeSc	0,453	0,429	0,402	0,914	0,928	0,93
TPE-5NT-55Ferrit1/ABS-60Ferrit1/ TPE-5NT-55Ferrit1	0,198	0,197	0,183	0,383	0,447	0,425
TPE-5NT-60FeSc/ABS-65FeSc/ TPE-5NT-60FeSc	0,241	0,221	0,211	0,487	0,482	0,494